DARSTELLUNG UND UNTERSUCHUNG DES SCHWERMETALLIONENBINDUNGSVERMÖGENS EINIGER POLYMERER IMIDAZOLCARBONSÄUREN

INAUGURALDISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Chemie (FB 21)
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Rainer Schlegel
aus Berlin

Mai 1977

Darstellung und Untersuchung des Schwermetallionenbindungsvermögens einiger polymerer Imidazolcarbonsäuren

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Chemie (FB 21)
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Rainer Schlegel
aus Berlin

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter: Prof. Dr. G. Manecke

2. Gutachter: Prof. Dr. G. Koßmehl

Promotionsdatum: 31. MAI 1977

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Manecke im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin (FB 21, WE 2) durchgeführt.
Mein besonderer Dank gilt meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Manecke, für die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes, für den Themenvorschlag und für wertvolle Hinweise sowie für sein stets fördernes Interesse im Verlauf dieser Arbeit.
Mein Dank gilt weiterhin dem technischen Personal des Instituts für die Anfertigung von Spektren sowie für die Durchführung von Mikroanalysen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549607_0001

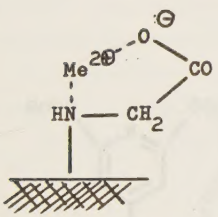
Inhaltsverzeichnis

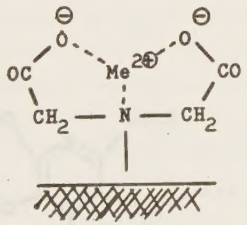
		Seite
1.	Einleitung und Aufgabenstellung	3
2.	Diskussion der Synthesewege	7
3.	Darstellung der Monomeren	12
3.1	Darstellung vinylsubstituierter 2-Phenyl-imidazol-4.5-dicarbonsäuren	12
3.11	Struktursicherung	13
3.2	Darstellung hydroxysubstituierter 2-Phenylimidazol-4.5-dicarbonsäuren	14
3.21	Struktursicherung	15
3.3	Darstellung von N-Vinylimidazolcarbonsäureestern	16
3.31	Struktursicherung	22
4.	Darstellung der Polymeren	26
4.1	Versuche zur Darstellung eines Kondensationsharzes	26
4.2	Untersuchung der Polymerisationsfähigkeit der dargestellten Vinylverbindungen	27
4.3	Darstellung von Imidazolcarbonsäure-Harzen	32
5.	Untersuchung der Säure-Base-Eigenschaften und der Quellbarkeit	35
5.1	Titrationskurven	35
5.2	Quellverhalten	37
5.21	Abhängigkeit der Quellung vom pH-Wert	38
5.22	Abhängigkeit der Quellung von der Ionenstärke	42
5.23	Abhängigkeit der Quellung von der Vorbehandlund des Harzes	45
6.	Untersuchung der Metallionenaufnahme	47
6.1	Zeitabhängigkeit der Cu^{2+}-Aufnahme	47

		Seite
6.2	pH-Abhängigkeit der Metallionenaufnahme	51
6.3	Metallionenaufnahme des Harzes II in Gegenwart von überschüssigem EDTA	57
6.4	Hg^{2+}-Aufnahme des Harzes II in Gegenwart von Alkalichlorid	59
7.	Ausblick	64
8.	Experimenteller Teil	68
8.1	Darstellung der Monomeren	68
8.11	Darstellung von vinyl- und hydroxysubstituierten 2-Phenylimidazol-4.5-dicarbonsäuren	68
8.12	Darstellung von N-Vinylimidazolcarbonsäureestern	73
8.2	Darstellung der Polymeren	78
8.3	Untersuchung der Säure-Base-Eigenschaften und des Quellverhaltens der Harze	85
8.31	Aufnahme der Titrationskurven	85
8.32	Bestimmung der Schüttvolumina	85
8.4	Untersuchung der Metallionenaufnahme	87
8.41	Zeitabhängigkeit der Cu^{2+}-Aufnahme	87
8.42	pH-Abhängigkeit der Metallionenaufnahme	89
8.43	Metallionenaufnahme aus acetatgepufferter Lösung	89
8.44	Bestimmung des chelatartig gebundenen Cu^{2+}	90
8.45	Metallionenaufnahme in Gegenwart von überschüssigem EDTA	90
8.46	Hg^{2+}-Aufnahme in Gegenwart von Alkalichlorid	91
	Zusammenfassung	93
	Literaturverzeichnis	98
	Lebenslauf	

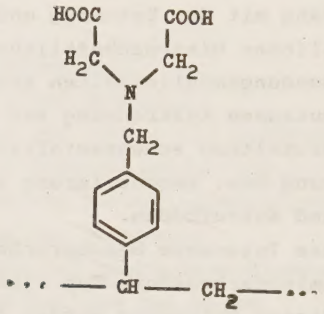
1. Einleitung

Ionenaustauscher-Harze, deren austauschaktive Gruppen zur Chelatbildung befähigt sind, werden seit mehr als 25 Jahren intensiv untersucht.[1-3] Diese Polymeren zeichnen sich gegenüber den bekannten monofunktionellen Austauschern meist durch ein stark abgestuftes Metallionenbindungsvermögen aus und finden im Zusammenhang mit der Trennung und Anreicherung komplexbildender Metallionen wissenschaftliches wie technisches Interesse. Ihre Anwendungsmöglichkeiten erstrecken sich von der analytisch bedeutsamen Auftrennung von Metallionengemischen über die Darstellung schwermetallionenfreier Chemikalien bis zur Reinigung bzw. Regenerierung schwermetallionenbelasteter Abwässer und Kulturböden.
Unter den technisches Interesse beanspruchenden Chelatharzen nehmen die vom α-Aminocarbonsäure-Typ eine herausragende Stellung ein. Bei diesen Polymeren werden die Metallionen durch $\geq N-$ und $COO^{\ominus}$ -Donorgruppen unter Ausbildung von Fünfringchelaten gebunden.

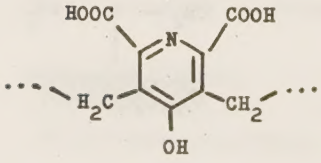


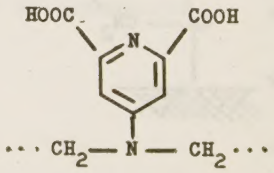


Das bekannteste Beispiel eines derartigen, in der Technik vielfältig einsetzbaren Harzes vom α-Aminocarbonsäure-Typ ist "DOWEX A1", ein IDE (Iminodiessigsäure)-Harz auf Polystyrolbasis.[4,5]

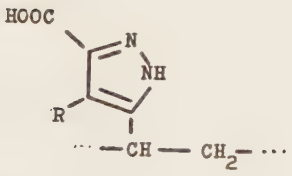


Während Polymere mit aliphatischen N-Carbonsäure-Gruppen intensiv untersucht worden sind, ist über entsprechende heterocyclische Systeme bislang relativ wenig bekannt geworden. Harze mit Pyridincarbonsäure-Gruppen wurden u.a. bon BLASIUS und Mitarbeitern synthetisiert.[6,7]





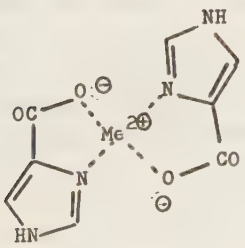
Aus unserem Arbeitskreis wurde über das Metallbindungsvermögen vernetzter Polyvinylpyrazolcarbonsäuren berichtet.[8)]



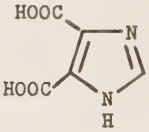
a) R: H

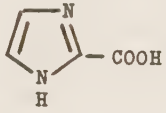
b) R: COOH

Demgegenüber wurden Chelatharze mit Imidazolcarbonsäure-Gruppen noch nicht beschrieben. SCHNEIDER und SCHAEG untersuchten das komplexchemische Verhalten der Imidazol-4-carbonsäure in wässriger Lösung. Die Autoren beobachteten die Bildung von 1:2 - Komplexen auffallend hoher Stabilität.[9)]



Auch die Imidazol-4.5-dicarbonsäure wurde im Zusammenhang mit biochemischen Untersuchungen als Chelatbildner erwähnt.[10] Bestimmungen der Stabilitätskonstanten wurden hier jedoch ebenso wie an der Imidazol-2-carbonsäure noch nicht durchgeführt.





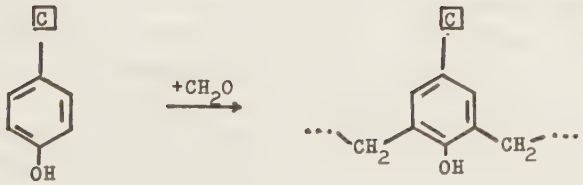
Die Aufgabe der vorliegenden Dissertation bestand nun darin, vernetzte Polymere, die Imidazolcarbonsäure-Gruppen als chelatbildende Funktionen enthalten, darzustellen und ihre Eigenschaften zu untersuchen. Da Imidazolderivate allgemein, wie aus zahlreichen Untersuchungen bekannt ist,[11-13] eine hohe Schwermetallionenaffinität besitzen, war für derartige Ionenaustauscher-Harze ein hohes selektives Schwermetallionenbildungsvermögen zu erwarten. Aufgrund der Bedeutung, die dem Imidazolrest des Histidins als Ligand für Schwermetallionen in der Proteinchemie zukommt,[14,15] können die Metallkomplexe Imidazolcarbonsäure-Gruppen haltiger Polymerer auch als einfache Modelle für verschiedene Metalloproteine angesehen werden.

2. Diskussion der Darstellungswege

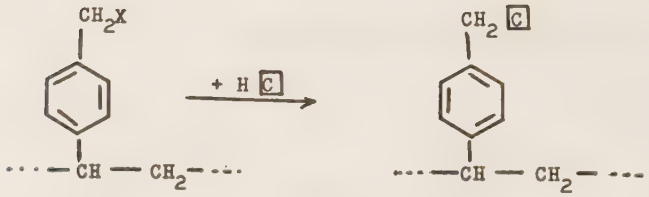
Die Darstellung von Chelatharzen des α-Aminocarbonsäuretyps gelingt auf verschiedenen Wegen, von denen die wichtigsten kurz skizziert seien:

a) Polymerisation von Vinylmonomeren

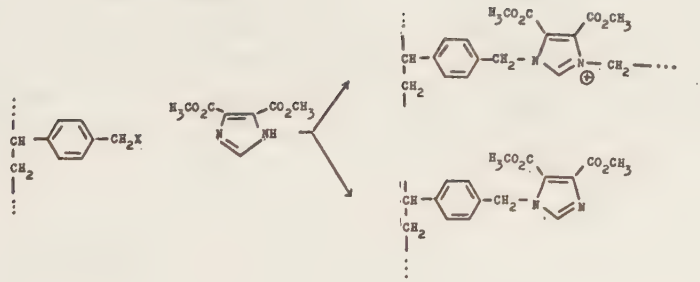
b) Polykondensation, z.B. von Phenolderivaten mit Formaldehyd



c) Umsetzung reaktionsfähiger Polymerer mit niedermolekularen Chelatbildnern



Hierbei ist C die chelatbildende Funktion, oder eine durch einfache Operationen (z.B. Verseifung) in eine chelatbildende Funktion überführbare Gruppe.
Unter den genannten Darstellungsverfahren kommt der Polymerisation geeigneter Vinylmonomerer insofern besondere Bedeutung zu, als hierbei streng einheitlich aufgebaute Produkte entstehen. Der Nachteil dieser Methode liegt jedoch in der häufig schweren Zugänglichkeit der entsprechenden Vinylmonomeren. Die beiden letztgenannten Verfahren sind in der Regel präparativ weniger aufwendig, aufgrund von Nebenreaktionen werden jedoch hier häufig uneinheitlich zusammengesetzte Produkte erhalten. So ist z.B. bei der Umsetzung von chlormethyliertem Polystyrol mit Imidazolderivaten der Angriff der Chlormethylgruppe sowohl am Imino- als auch am Pyridinstickstoff zu erwarten. Dadurch würde ein Teil der Chelatzentren blockiert und der Vernetzungsgrad des Harzes verändert werden.

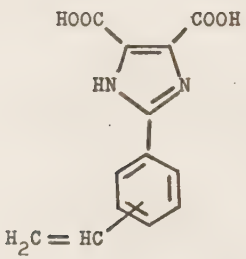


Aus diesen Gründen wurde in der vorliegenden Arbeit das Schwergewicht auf das erstgenannte Verfahren, also die Polymerisation geeigneter Vinylverbindungen gelegt. Ferner wurde die Darstellung eines Kondensationsharzes untersucht. Kondensationsharze sind aufgrund ihrer häufig leichten Darstellbarkeit vom anwendungstechnischen Standpunkt interessant. Außerdem schien es reizvoll, die Eigenschaften eines derartigen Harzes mit denen von Polymerisationsharzen zu vergleichen.

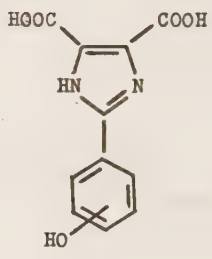
Für die Darstellung von Imidazolcarbonsäure-Gruppen enthaltenden Polymerisations- oder Kondensationsharzen geeignete Monomere sind noch nicht beschrieben worden. Es war daher notwendig, zunächst die Synthese derartiger Verbindungen in Angriff zu nehmen. Hiermit befaßt sich der erste Teil der Arbeit.

Zwei Verbindungsklassen, die relativ leicht zugänglich schienen, boten sich an:

a) Imidazol-4.5-dicarbonsäuren des Typs A oder B

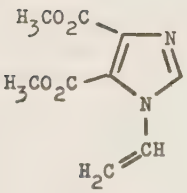


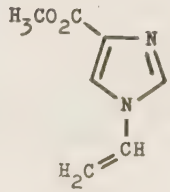
A

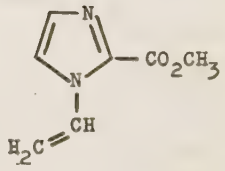


B

b) N-Vinylimidazolcarbonsäureester vom Typ C

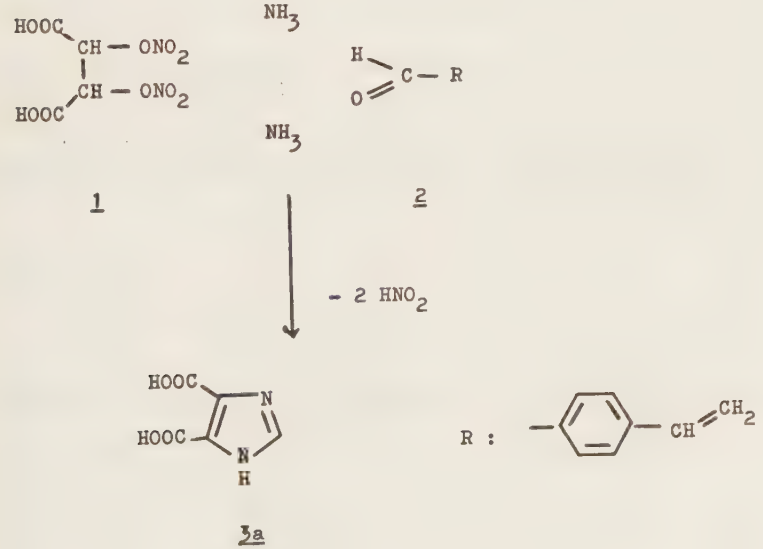






C

Die Vinylverbindungen des Typs A kamen für die Darstellung von Polymerisationsharzen, die Phenolderivate des Typs B für die Darstellung von Kondensationsharzen in Frage. Da die Synthese der 2-(p-Vinylphenyl)imidazol-4.5-dicarbonsäure (3a) dem Verfasser bereits in der Diplomarbeit gelungen war,[16] konnte angenommen werden, daß die dort angewandte Methode, die Kondensation von Weinsäure-dinitrat (1) mit Ammoniak und einem Aldehyd (2), auch zur Darstellung weiterer 2-Aryl imidazol-4.5-dicarbonsäuren geeignet ist.



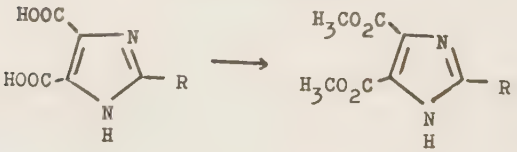
3a

N- Vinylimidazolcarbonsäureester vom Typ C, ebenfalls noch nicht beschrieben, sollten durch N-Vinylierung der in 1-Stellung unsubstituierten Imidazolcarbonsäureester zugänglich sein.

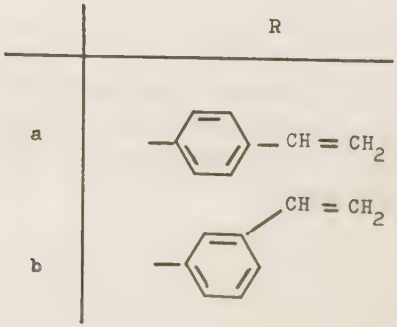
3. Synthese der Monomeren

3.1 Darstellung vinylsubstituierter 2-Phenylimidazol-4.5-dicarbonsäuren und ihrer Ester

Das in der Diplomarbeit[16,17] zur Darstellung der p-Vinylverbindung angewandte Verfahren (Formelschema S. 11) führte erwartungsgemäß auch im Falle der m-Verbindung zum Erfolg.
Die beiden Säuren 3a und 3b fielen beim Ansäuern der ammoniakalischen Lösungen aus. Sie waren in Wasser und unpolaren Lösungsmitteln unlöslich, lösten sich jedoch leicht in Alkalilauge und konz. Schwefelsäure. Aus DMF und DMSO konnten sie umkristallisiert werden.
Für Polymerisationsversuche wurden die beiden Säuren in die leicht löslichen Dimethylester 4a und 4b überführt. Es gelang, die Veresterung bei Raumtemperatur mit methanolischer Salzsäure durchzuführen, ohne daß hierbei größere Mengen polymerer Produkte entstanden.



3a, b 4a, b



3.11 Strukturaufklärung

Die Strukturaufklärung der Styrolderivate erfolgte durch NMR- und Massenspektroskopie. In den ^{1}H-NMR-Spektren (Tab. 1) trat das charakteristische ABX-System der Vinylprotonen auf. Die Massenspektren enthielten den Molpeak.

Tab. 1 ^{1}H-NMR-Daten (τ) von 2-(Vinylphenyl)imidazol-4.5-dicarbonsäuren und ihren Methylestern

Nr.	Lösungsmittel	H_XC = C(H_A)(H_B) H_A a)	H_B a)	H_X a)	aromat. H	CO_2CH_3
3a	D_6 DMSO c)	4.52	4.00	3.06	1.76d b), 2.32d b)	-
3b	D_6 DMSO	4.53	3.97	3.09	1.44-2.38m	-
4a	$CDCl_3$	4.64	4.18	3.19	1.93d b), 2.52d b)	6.12s
4b	$CDCl_3$	4.76	4.30	3.33	1.85-2.62m	6.15s

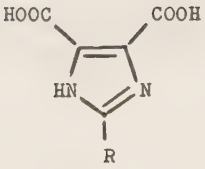
a) J_{AX} = 10.5 Hz, J_{BX} = 17.5 Hz, J_{AB} = 1.5 Hz

b) J = 8.5 Hz

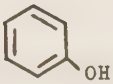
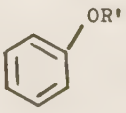
c) bei 100°C aufgenommen

3.2 Darstellung hydroxysubstituierter 2-Phenylimidazol-4.5-dicarbonsäuren

Auch die beiden hydroxysubstituierten 2-Phenylimidazol-4.5-dicarbonsäuren 5a und 5b konnten aus Weinsäure-dinitrat (1) dargestellt werden. Die Umsetzung von 1 mit Ammoniak und p- bzw. m-Hydroxybenzaldehyd (Formelschema S.11) führte zu farblosen Produkten, die in Wasser und unpolaren Lösungsmitteln unlöslich, im Gegensatz zu den Vinylverbindungen 3a und 3b jedoch bereits bei Raumtemperatur in DMSO löslich waren.



5

	R
a	
b	
	
c	R' : CH_3
d	R' : H

Im Zusammenhang mit der leichten Darstellbarkeit der beiden Imidazoldicarbonsäuren 5a und 5b aus Weinsäure-dinitrat (1) beanspruchte die in der Diplomarbeit gemachte Beobachtung Interesse, daß bei der Kondensation von Salicylaldehyd mit 1 und Ammoniak nicht die erwartete Dicarbonsäure 5d, sondern als Hauptprodukt ein Derivat der Oxamidsäure entsteht.[16] Eine erneute Nachprüfung bestätigte die Richtigkeit dieser Aussage. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation gelang es nun, die o-Hydroxyverbindung 5d darzustellen, indem zunächst o-Methoxybenzaldehyd mit Ammoniak und Weinsäure-dinitrat (1) kondensiert und anschließend die hierbei erhaltene Imidazoldicarbonsäure 5c einer Ätherspaltung unterworfen wurde.

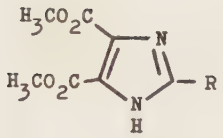
3.21 Struktursicherung

Die Struktursicherung der Phenolderivate 5a - 5d erfolgte mit Hilfe von C,H,N-Elementaranalysen, MS- und IR-Spektren. In den letztgenannten traten die für Imidazolcarbonsäuren typischen, wenig strukturierten Bandengruppen bei 1250 - 1800 cm^{-1} auf. Die Massenspektren enthielten den Molpeak. Zur Charakterisierung der o-Hydroxyverbindung 5d wurde ferner das NMR-Spektrum herangezogen, das im Gegensatz zu dem von 5c kein Methoxyprotonensignal mehr enthielt und somit den erfolgreichen Verlauf der Ätherspaltung anzeigte.

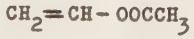
3.3 Darstellung von N-Vinylimidazolcarbonsäureestern

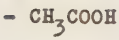
Die Darstellung von unsubstituiertem N-Vinylimidazol ist in der Literatur mehrfach beschrieben worden. Sie gelingt u.a. durch Umsetzung von Imidazol mit Acetylen bei hohem Druck[18] oder durch Dehydratisierung von 1-(2-Hydroxyäthyl)imidazol.[19] N-Vinylimidazol wird auch auf kommerzieller Basis hergestellt und ist im Handel erhältlich.
Für die Darstellung der noch nicht beschriebenen N-Vinylimidazolcarbonsäureester bot sich die durch Quecksilberacetat und Schwefelsäure katalysierte N-Vinylierung mit Vinylacetat an. Dieses auf HOPFF, WYSS und LÜSSI zurückgehende Verfahren[20] ist in unserem Arbeitskreis bereits früher bei der Synthese von N-Vinylpyrazolderivaten erfolgreich angewandt worden.[21,22] Der Vorteil gegenüber der N-Vinylierung mit Acetylen besteht darin, daß sich die Umsetzung bei Normaldruck durchführen läßt.

Zunächst wurde die N-Vinylierung von einigen Imidazol-4.5-dicarbonsäureestern untersucht. Hierüber informiert Tab. 2. Die Reaktionen wurden bei 72°C durchgeführt. Ihr Verlauf konnte dünnschichtchromatographisch leicht verfolgt werden.

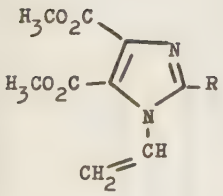


6

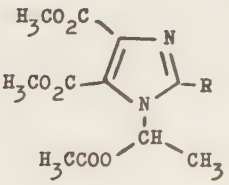




	R
a	H
b	CH_3
c	C_6H_5



7 a, b



8c

Tab. 2 Umsetzung von Vinylacetat mit einigen Imidazol-4.5-dicarbonsäureestern (6)

Ausgangs-verbindung (A)	Reaktions-zeit	Molverhältnis $Hg(OAc)_2$[a]: A	ml H_2SO_4-SO_3 pro 300 ml Vinylacetat	Reaktions-produkt	Ausb.[b] %
6a	24 h	1:20	0.01	7a	86
6b	16 d	1:20, 1:1	0.01	7b	85
6c	21 d[c]	1:20, 1:1	0.01	8c	55
6c	24 h	--	0.6	8c	92

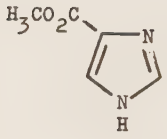
a) $Hg(OAc)_2$ = Quecksilberacetat

b) nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung

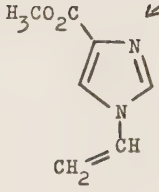
c) Der Versuch wurde nach 3 Wochen abgebrochen, obwohl die Ausgangsverbindung noch nicht vollständig umgesetzt war.

Als Nebenreaktion wurde die Bildung des Additionsproduktes 8 beobachtet. Durch Arbeiten bei niedrigen Schwefelsäurekonzentrationen konnte diese, durch Säuren katalysierte Konkurrenzreaktion jedoch soweit zurückgedrängt werden, daß die Umsetzung der Imidazolcarbonsäureester 6a und 6b mit Vinylacetat nahezu quantitativ zu den N-Vinylverbindungen führte. Die N-Vinylierung der 2-Methylverbindung 6b ist offenbar sterisch gehindert, worauf der starke Unterschied der N-Vinylierungsgeschwindigkeiten von 6a und 6b hindeutet. Dieser Effekt war beim 2-Phenylimidazolcarbonsäureester 6c noch ausgeprägter. Selbst nach 21-tägigem Erhitzen wurde keine N-Vinylverbindung erhalten. Es konnte lediglich das Additionsprodukt 8c isoliert werden. Daß 8c in einer säurekatalysierten Konkurrenzreaktion gebildet wird, bestätigt ein Kontrollversuch, der ohne Quecksilberacetat mit einer größeren Menge Schwefelsäure durchgeführt wurde.
Im Anschluß an diese Untersuchungen wurde die Reaktion von Vinylacetat mit einigen Imidazolmonocarbonsäureestern studiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt.

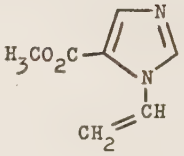
Die N-Vinylierung des Imidazol-4(5)-carbonsäure-methylesters (9a) führte zu einem Isomerengemisch, dessen Trennung säulenchromatographisch an Kieselgel gelang. Hierbei bildete der 5-Carbonester 11a die schneller wandernde Zone. Die N-Vinylierung des 2-Äthylimidazolcarbonsäureesters 9b lieferte demgegenüber nur ein Isomeres, dem die Struktur 10b zugeordnet wurde. Die relativ geringe Ausbeute an 13 erklärt sich aus der Bildung polymerer Produkte.



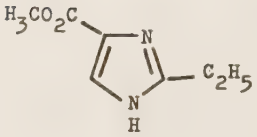
9 a



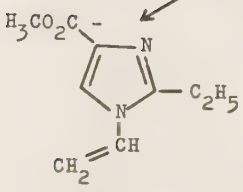
10 a



11 a



9b



10 b

Tab. 3 Umsetzung von Vinylacetat mit einigen Imidazolmonocarbonsäureestern

Ausgangsverbindung (A)	Reaktionszeit	Molverhältnis $Hg(OAc)_2$[a] : A	ml H_2SO_4-SO_3 pro 300 ml Vinylacetat	Reaktionsprodukt	Ausb.[b] %
9a	24 h	1:20	0.01	10a	68
				11a	16
9b	36 h	1:20	0.01	10b	81
12	72 h	1:20	0.01	13	35

a) $Hg(OAc)_2$ = Quecksilberacetat

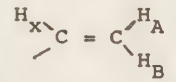
b) nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung

12 13

3.31 Strukturabsicherung

Die Strukturen der neu dargestellten N-Vinylverbindungen wurden durch MS- und NMR-Spektroskopie gesichert. Die MS-Spektren enthielten den Molpeak, die ^{1}H-NMR-Spektren das charakteristische ABX-System der Vinylprotonen (Tab. 4).

Tab. 4 ^{1}H-NMR-Daten (τ) von N-Vinylimidazolcarbonsäureestern in D_6 Aceton

Nr.	Imidazolprotonen		 H_A a) H_B a) H_X a)			CO_2CH_3	CH_2	CH_3
7a	1.78s	----	4.77	4.28	2.65	6.10s, 6.15s	----	----
7b	----	----	4.44	4.47	2.81	6.11s, 6.15s	----	7.54s
10a	1.90d c)	2.02d c)	4.95	4.31	2.74	6.22s ----	----	----
10b	2.01s	----	4.98	4.44	2.85	6.25s ----	7.24q d)	8.74t d)
11a	1.82s	2.37s	4.90	4.43	2.37	6.18s ----	----	----
13	2.14d b)	2.78d b)	4.90	4.40	2.00	6.10s ----	----	----

a) dd, J_{BX} = 15.5 Hz, J_{AX} = 9Hz, $J_{AB} \simeq$ 1.5 Hz

b) $J_{45} \simeq$ 1 Hz c) $J_{25} \simeq$ 1.5 Hz d) J = 8 Hz

Die Stellung der Methoxycarbonylgruppe in den beiden Isomeren 10a und 11a konnte NMR-spektroskopisch aus der Größe der Kopplungskonstanten der Imidazolringprotonen bestimmt werden. Die Ringprotonen des 1-Vinylimidazol-5-carbonsäureesters 11a ergaben zwei breite Singuletts, die des 4-Carbonesters zwei Dubletts mit $J_{25} \simeq 1.5$ Hz. Nach Untersuchungen, die MATTHEWS und RAPOPORT an einer Reihe von 1.4- und 1.5-disubstituierten Imidazolen bekannter Orientierung durchführten, ist J_{25} jeweils größer als J_{24} und erscheint im Bereich 1.1 - 1.5 Hz.[23] Dem aus 9b erhaltenen Produkt wurde die Struktur 10b zugeordnet, da der 4-Carbonester aus sterischen Gründen bevorzugt gebildet werden sollte. Auch die NMR-Daten der Vinylprotonen (s. Tab. 4), das Lösungsverhalten sowie die R_F-Werte der Dünnschichtchromatogramme (Tab. 5) sprachen dafür, daß die isolierte Verbindung der gleichen Isomerenklasse wie 10a angehört.

Tab. 5 R_F-Werte (DC) einige Imidazolcarbonsäureester und ihre N-Vinylierungsprodukte (Sorbens: DC-Kieselgel, Laufmittel: Essigester)

Nr.	R_F-Wert	Nr.	R_F-Wert
9a	0.10	9b	0.20
10a	0.20	10b	0.31
11a	0.43		

Die Struktur des Additionsproduktes 8c wurde durch NMR- und

MS-Spektroskopie gesichert. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigte die Protonen der Acetoxyäthylgruppe bei 8.00 (s), 8.25 (d) und 3.32 (q). Das MS-Spektrum enthielt das Molpeak m/e = 346.

4. Darstellung der Polymeren

4.1 Versuche zur Darstellung eines Kondensationsharzes

Ausgehend von der 2-(p-Hydroxyphenyl)imidazol-4.5-dicarbonsäure (5a) wurde versucht, ein Kondensationsharz darzustellen. Hierzu wurde 5a mit Resorcin und Paraformaldehyd in alkalischer Lösung umgesetzt. Es wurden Versuche mit unterschiedlichen Mengen Resorci durchgeführt. Hierüber informiert Tab. 6.

Tab. 6 Versuche zur Darstellung eines Kondensationsharzes

Versuch Nr.	5a Mol/l	Resorcin Mol/l	KOH Mol/l	$(CH_2O)_n$ a) Mol/l
1	1	0.1	2.5	1.2
2	1	1	4	2.5

a) Paraformaldehyd

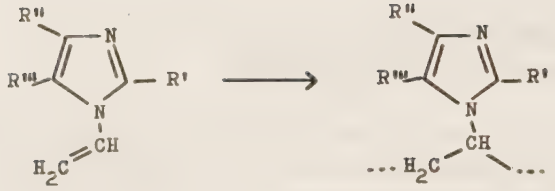
Die wässrige Lösung wurde unter Rühren mehrere Stunden zum Sieden erhitzt, bis eine zähflüssige Masse entstanden war. Anschließend wurde 12 Stunden bei 110°C gehärtet. Während sich das im Versuch 1 erhaltene Produkt bei Zugabe von Wasser wieder auflöste, lieferte der mit einer größeren Menge Resorcin durchgeführte Versuch 2 ein in Kalilauge unlösliches dunkelrotes Produkt. Es wurde die Fraktion mit einem Durchmesser 0.1 - 0.2mm ausgesiebt und durch Behandeln mit 6M HCl und anschließendem Waschen mit Wasser in die neutrale H-Form überführt. Das so

erhaltene Harz war jedoch chemisch nicht stabil und "blutete" beim Waschen mit Kalilauge. Da auch die Analysenwerte nicht befriedigten, wurden keine weiteren Untersuchungen mehr an diesem Harz durchgeführt, zumal die in den Kap. 3.1 und 3.3 beschriebenen Vinylverbindungen hinsichtlich der Darstellung von Polymerisationsharzen bessere Ergebnisse erwarten ließen.

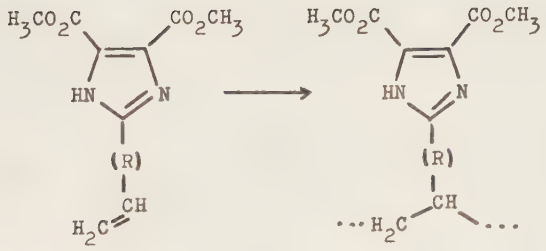
4.2 Untersuchung der Polymerisationsfähigkeit der dargestellten Vinylmonomeren

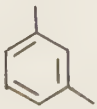
Um zu Polymerisationsharzen zu gelangen, war es zunächst notwendig, die neu dargestellten Vinylverbindungen auf ihre Polymerisationsfähigkeit zu untersuchen. Hierzu wurden die Monomeren in DMF gelöst und nach sorgfältiger Entfernung des gelösten Sauerstoffs unter Reinstickstoff in Gegenwart eines Initiators in verschlossenen Bombenrohren erhitzt. Über die Polymerisationsbedingungen informiert Tab. 7.

In den Lösungen von 4a, 4b, 7a, 10a und 13 trat nach kurzer Zeit eine starke Erhöhung der Viskosität auf. Die entstandenen Homopolymeren schieden sich entweder wie Poly (10a) aus der DMF-Lösung aus oder ließen sich mit Äther, in dem die Ausgangsmonomeren leicht löslich sind, fällen. Versuche, den Ester 7b zu polymerisieren, schlugen fehl. Offenbar wird die Polymerisation hier durch die der Vinylgruppe benachbarten Substituenten sterisch behindert.



Nr. des Monomeren	R'	R''	R'''	Nr. des Polymeren
13	CO_2CH_3	-	-	Poly (13)
10a	-	CO_2CH_3	-	Poly (10a)
11a	-	-	CO_2CH_3	Poly (11a)
7a	-	CO_2CH_3	CO_2CH_3	Poly (7a)
7b	CH_3	CO_2CH_3	CO_2CH_3	-



Nr. des Monomeren	(R)	Nr. des Polymeren
4a		Poly (4a)
4b		Poly (4b)

Tab. 7 Darstellungsbedingungen, Molmassen und Löslichkeit der Homopolymeren

Monomeres[a]	Initiator[a]	Temp. in °C	Zeit in h	Ausb.[b] in %	Rel.mol. Masse[c]	Lösungsmittel
13	AIBN	75	12	76	-	Wasser
10a	AIBN	75	12	95	-	-
11a	BPO	90	144	33	1490	Wasser, DMF
7a	AIBN	75	12	86	15100	Wasser, DMF
7b	BPO	90	144	-	-	-
4a	AIBN	75	12	85	11800	DMF
4b	AIBN	75	12	83	9000	DMF

a) Ansatz: 1 g Monomeres und 10mg Initiator in 1 ml DMF

b) Fällungsmittel: Diäthyläther

c) dampfdruckosmometrisch in DMF

Für die in DMF leicht löslichen Homopolymeren wurden osmometrisch die Molekulargewichte bestimmt. Die gefundenen Werte sind ebenfalls in Tab. 7 aufgeführt. Es überraschte, daß die Polymerisation des Esters 11a nur zu einem Produkt mit relativ niedrigem Molekulargewicht führte.
Die in Tab. 7 aufgeführten Polymeren wurden mittels C, H, N-Elementaranalysen und IR-Spektren identifiziert. Die IR-Spektren stimmten weitgehend mit denen der Ausgangsmonomeren überein, die einzelnen Banden waren jedoch meist stark verbreitert. Einige charakteristische IR-Daten sind in Tab. 8 zusammengestellt.

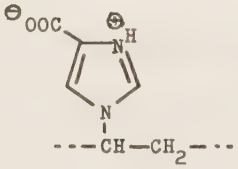
Tab. 8 Wellenzahlen (in cm^{-1}) einiger charakteristischer Banden der Homopolymeren

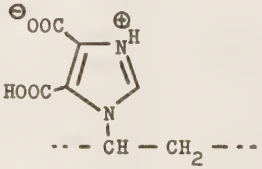
Polymeres	C=O Valenz	Sonstige [a]
Poly (13)	1717(st)	1442(st), 1400(st), 1250(st), 1165(m), 1128(st)
Poly (10a)	1715(st)	1552(m), 1442(m), 1215(st), 1002(m)
Poly (11a)	1710(st)	1537(m), 1467(m), 1435(m), 1365(st), 1218(st), 1132(st)
Poly (7a)	1720(st)	1547(m), 1490(m), 1440(m), 1365(m), 1227(st), 1176(st)
Poly (4a)	1720(st)	1540(m), 1492(m), 1447(m), 1305(m), 1280(m), 1215(m), 1085(st)
Poly (4b)	1720(st)	1530(m), 1445(st), 1285(st), 1212(st), 1172(m), 1085(st)

a) Diese Banden finden sich auch in den IR-Spektren der Ausgangsmonomeren

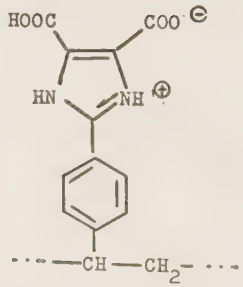
4.3 Darstellung von Imidazolcarbonsäure-Harzen

Für die Darstellung von Polymerisationsharzen wurden die Vinylverbindungen 4a, 7a und 11a ausgewählt. Durch Copolymerisation mit 5 Mol % p-Divinylbenzol (p-DVB) wurden vernetzte, auch in DMF unlösliche Produkte erhalten. Die Verseifung der Estergruppen erfolgte durch 24 stdg. Kochen mit 2M-KOH. Die hierbei in der K^+-Form erhaltenen Harze H-I, H-II und H-III wurden zur Überführung in die neutrale H-Form zunächst mit 6M HCl behandelt und anschließend mit Wasser chloridfrei gewaschen. Für weitere Untersuchungen wurde die Siebfraktion 0.1 - 0.2 mm ausgesiebt.





Homopolymeres:	Poly (14)	Poly (15)
mit p-DVB vernetzt:	H-I	H-II



Homopolymeres:	Poly (16)
mit p-DVB vernetzt:	H-III

Im Gegensatz zu den unvernetzten Säuren Poly (14), Poly (15) und Poly (16), die sich durch Verseifung der entsprechenden Homopolymeren darstellen ließen, waren die Harze in Alkalilauge zwar stark quellbar aber nicht löslich.
Elementaranalysen und IR-Spektren ließen auf eine vollständige Verseifung der Estergruppen schließen. In den IR-Spektren fehlten die Banden der Estercarbonylgruppen. Dafür traten im Bereich 1250 - 1800 cm^{-1} breite, wenig strukturierte Bandengruppen auf, wie sie für Imidazolcarbonsäuren charakteristisch sind. In Abb.1-3werden die IR-Spektren der Harze denen niedermolekularer Vergleichssubstanzen gegenübergestellt.

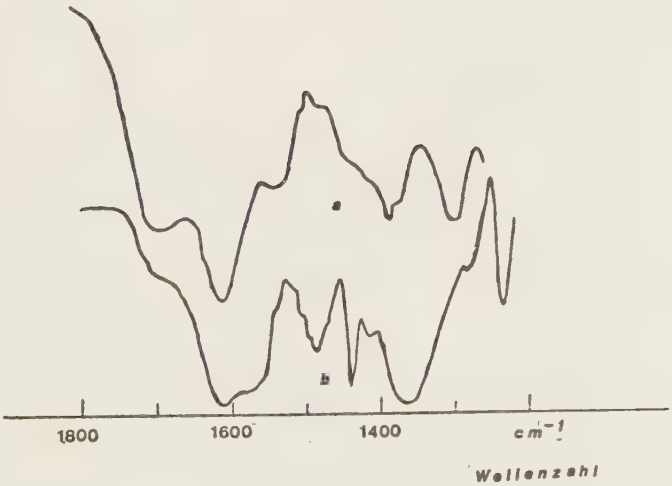


Abb. 1 IR-Spektren von KBr-Preßlingen (ca. 1 mg/300 mg KBr), (a) H-I, (b) Imidazol-4-carbonsäure

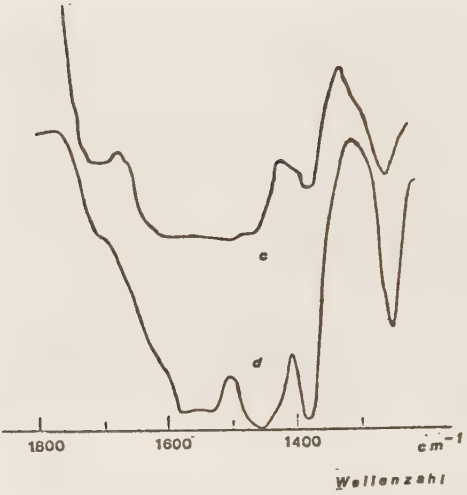


Abb. 2 IR-Spektren von KBr-Preßlingen (ca. 1 mg/300 mg KBr)
(c) H-II, (d) Imidazol-4.5-dicarbonsäure

Abb. 3 IR-Spektren von KBr-Preßlingen (ca. 1 mg/300 mg KBr),
(e) von H-III, (f) der 2-(p-Methylphenyl)imidazol-
4.5-dicarbonsäure

5. Untersuchung der Säure-Base-Eigenschaften und der Quellbarkeit

5.1 Titrationskurven

Zur weiteren Charakterisierung der Harze wurden die Titrationskurven aufgenommen. Aufgrund ihres amphoteren Charakters wurden die Harze zunächst mit HCl behandelt und anschließend mit 1M KOH titriert. Die erhaltenen Kurven sind in Abb. 4 dargestellt.

Der Gehalt an Carboxylgruppen betrug 96 - 99 % des theoretischen Wertes und bestätigte die Annahme einer vollständigen Verseifung.

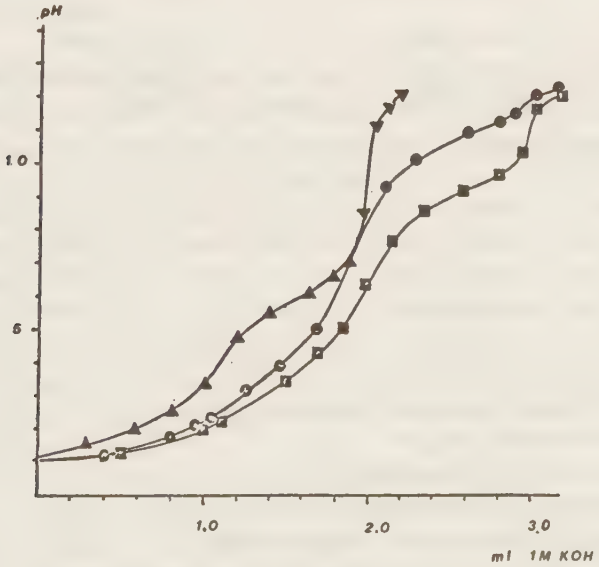


Abb. 4 Titrationskurven bei 25°C, (▲): 145mg H-I und 10ml 0.1M HCl/0.4M KCl, (■): 189mg H-II und 10ml 0.1 M HCl/0.4M KCl, (●): 265mg H-II und 10ml 0.1M HCl/ 0.4M KCl. (Die Einwaagen wurden so gewählt, daß bei Annahme vollständiger Verseifung der berechnete Gehalt an Imidazolcarbonsäure-Gruppen 1mmol beträgt)

Aus den in Abb. 4 dargestellten Titrationskurven wurden die scheinbaren Dissoziationskonstanten pK_a' nach dem Prinzip der Halbneutralisation ermittelt und den einzelnen funktionellen Gruppen zugeordnet. Wie aus zahlreichen Untersuchungen bekannt[24], sind die pK'-Werte eines Polyelektrolyten sowohl von der Ionenstärke μ der äußeren Lösung als auch vom Ionisationsgrad α abhängig. Die in Tab. 9 wiedergegebenen Werte beziehen sich auf α 0,5 und eine Ionenstärke μ 0,5.

Tab. 9 Scheinbare Dissoziationskonstanten pK'
μ = 0,5 (KCl)[a], α = 0,5[b]

Harz	pK' der Harze			pK' einer Vergleichssubstanz
	pK_1' 4-COOH	pK_2' $\oplus_{HN}$	pK_R' 5-COOH	pK_2' $\oplus_{HN}$
H-I	1,8	5,8	-	6,14[c]
H-II	1,2	9,0	3,4	8,00[d]
				8,06[e]
H-III	1,2	10,6	4,0	8,44[f]

a) μ: Ionenstärke der äußeren Lösung
b) Halbneutralisation
c) Imidazol-4-carbonsäure[28]
d) Imidazol-4.5-dicarbonsäure[28]
e) 1-Methylimidazol-4.5-dicarbonsäure
f) 2-(p-Methylphenyl)imidazol-4.5-dicarbonsäure

Ferner sind in Tab. 8 noch die pK_2'-Werte einiger monomerer Imidazolcarbonsäuren aufgeführt (für pK_1' bzw. pK_R' können aufgrund der Unlöslichkeit der entsprechenden niedermolekularen

Verbindungen keine Vergleichswerte angegeben werden). Die für Imidazolderivate auffallend hohen pK_2'-Werte der Harze erklären sich aus dem durch die Dissoziation der Carboxylgruppen in den 5-Stellungen der Imidazolreste bedingten polyanionischen Charakter der Matrix. Die durch den Einfluß negativer Ladungen bewirkte Erhöhung der pK_a'-Werte ist typisch für Polyelektrolyte und ist insbesondere an Polyacrylsäure-Systemen intensiv studiert worden.[24-27)]

5.2 Quellverhalten

Zur weiteren Charakterisierung der Harze wurde das Quellvermögen in Wasser bestimmt. Diese Untersuchungen waren insofern von Interesse, weil die Geschwindigkeit des Ionenaustausches zwischen Harz und Lösung erfahrungsgemäß stark von der Quellung des Harzes abhängt. Hohe Sorptionsgeschwindigkeiten bilden andererseits eine wichtige Voraussetzung für den technischen Einsatz eines Austauscher-Harzes. Aus anwendungstechnischer Sicht beansprucht ferner die Frage Interesse, von welchen Faktoren und in welchem Ausmaß die Quellung des Harzes beeinflußt wird. Bei starken Änderungen des Harzvolumens z.B. ist eine Verwendung des Harzes in kontiniuerlich arbeitenden Säulenprozessen nur begrenzt möglich.
Schließlich sei erwähnt, daß synthetische Polyelektrolyte auch als einfache Modelle für Biopolymere aufgefaßt werden können. In der lebenden Natur kommt dem Gelzustand eine überragende Bedeutung zu. Bewegung und Arbeitsleistung durch Muskelkontraktion beruhen auf rasch verlaufenden Quellungs- und Entquellungsvorgängen und die Weichteile des tierischen Körpers sind Proteingele mit Wasser als Quellungsmittel.[29)] Der Untersuchung des Quellverhaltens synthetischer Polyelektrolyte kommt daher auch aus biologischer Sicht Bedeutung zu.[30,31)]

5.21 Abhängigkeit der Quellung vom pH-Wert

Als quantitatives Maß für die Quellung können die Schüttvolumina der Harze angesehen werden. Ihre Bestimmung erfolgte in der für unseren Arbeitskreis typischen Weise. Zunächst wurde bei konstanter Ionenstärke der äußeren Lösung der Einfluß des pH-Wertes untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 5 graphisch dargestellt.

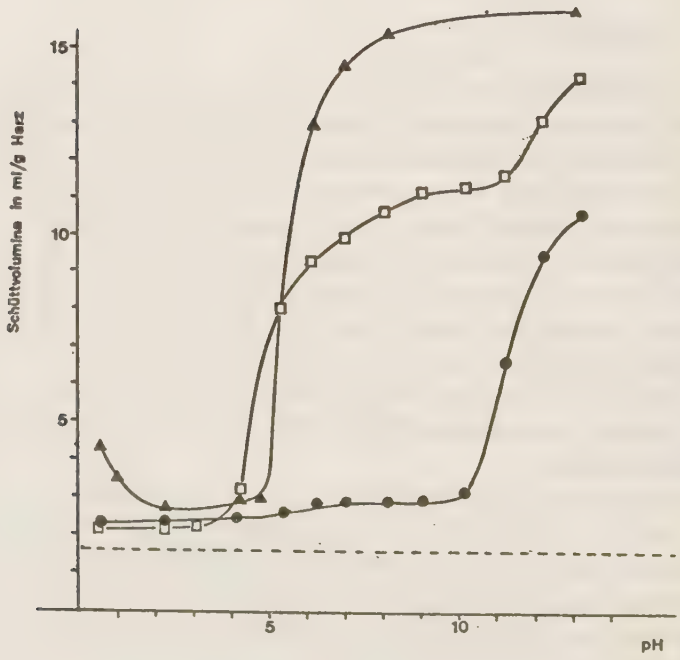
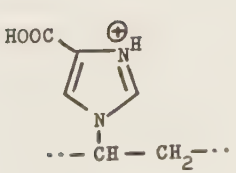
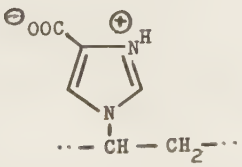


Abb. 5 Abhängigkeit der Schüttvolumina vom pH-Wert. (▲): H-I, (□): H-II, (●): H-III, ---: Schüttvolumen der trockenen Harze.

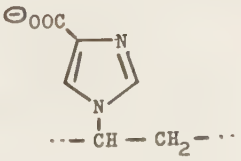
Die das Quellverhalten von Polyelektrolytgelen beeinflussenden Faktoren sind in der Literatur verschiedentlich und z.T. kontrovers diskutiert worden.[32-34)]
Einmal ist davon auszugehen, daß die im Polymeren enthaltenden hydrophilen Gruppen bestrebt sind, sich mit einer Hydrathülle zu umgeben. Daneben kommt den vielfältigen Wechselwirkungen innerhalb des polymeren Netzwerkes große Bedeutung für die Quellung zu. So bewirken elektrisch gleich geladene Gruppen durch ihre gegenseitige Abstoßung eine mit einer Wasseraufnahme verbundene Aufweitung der Gelknäuel. Auf der anderen Seite führt die Salzbildung zwischen entgegengesetzt geladenen Gruppen oder die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der Gelknäuel zu einer Schrumpfung. Ebenfalls wirken die innerhalb der hydrophoben Bereiche des Netzwerkes auftretenden Van-der-Waals-Kräfte der Quellung entgegen.
Im Falle des in der vorliegenden Arbeit untersuchten Monocarbonsäure-Harzes H-I erklärt sich die geringe Quellung im Gebiet des isoelektrischen Punktes aus der Assoziation der zwitterionischen Gruppen der Polybetain-Form und der dadurch bedingten Engmaschigkeit des polymeren Netzwerkes.



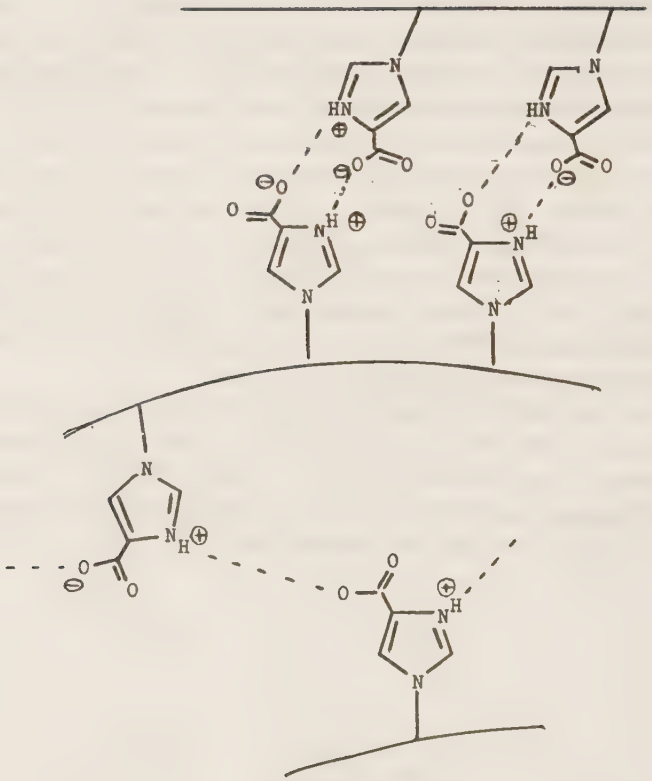
H-I
polykationische
Form



H-I
Polybetain-
Form

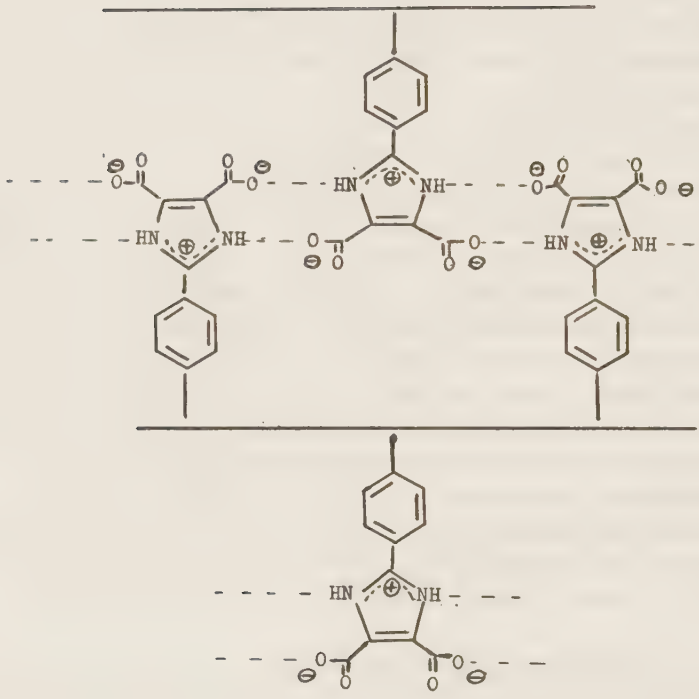


H-I
polyanionische
Form



Der starke Quellungsanstieg bei pH 5 ist auf die Bildung der polyanionischen Form zurückzuführen, bei der die elektrostatische Abstoßung der matrixgebundenen Carboxylationen zu einer Aufweitung der Gelknäuel führt. Nicht ganz so stark ausgeprägt, ist dieser Effekt auch an der polykationischen Form zu beobachten,

so daß im Gebiet des isoelektrischen Punktes ein für Polyampholytgele typisches Quellungsminimum resultiert.
Die beiden Dicarbonsäure-Harze quellen im Gebiet des isoelektrischen Punktes ebenfalls nur wenig. Daß hier bei niedrigen pH-Werten keine Zunahme der Quellung erfolgt, dürfte auf die kleineren pK_1'-Werte zurückzuführen sein. Dagegen überrascht das unterschiedliche Quellverhalten der beiden Harze im Gebiet zwischen pH $\simeq$ pK_R' und pH $\simeq$ pK_2'. Während H-II, bedingt durch den polyanionischen Charakter der Matrix, stark quillt, ändert sich das Volumen von H-III in diesem Bereich kaum.
Wie ein Vergleich mit den Harzvolumina gequollener sulfonierter Polystyrole gleichen Vernetzungsgrades zeigt,[35] kann die geringere Quellung von H-III nicht allein durch die stärkeren hydrophoben Wechselwirkungen innerhalb der Polystyrolmatrix erklärt werden. Es ist vielmehr anzunehmen, daß die unterschiedliche Anordnung der Imidazoldicarbonsäure-Gruppen an der Polymerenkette hier eine Rolle spielt, wobei im Falle von H-III die Ausbildung von Assoziaten - etwa der unter wiedergegebenen Art - ermöglicht wird, bei denen die matrixgebundenen Carboxylationen gegeneinander weitgehend abgeschirmt sind. Erst wenn bei pH $\simeq$ pK_2' Immoniumprotonen abgespalten werden, kommt die elektrostatische Abstoßung der matrixgebundenen Carboxylationen zur Geltung und ruft die in diesem Bereich zu beobachtende Quellungszunahme hervor.
In diesem Zusammenhang ist von Interesse, daß die entsprechende unvernetzte Polyvinylimidazoldicarbonsäure Poly (16) erst oberhalb pH 10, ihr niedermolekulares Analogon dagegen bereits oberhalb pH 5 wasserlöslich ist. Auch diese Beobachtung deutet auf starke Wechselwirkungen der matrixgebundenen Imidazoldicarbonsäure-Gruppen hin.



5.22 Abhängigkeit der Quellung von der Ionenstärke

Die weiteren Untersuchungen wurden auf die beiden Dicarbonsäure-Harze konzentriert, die sich gegenüber H-I durch eine größere mechanische Stabilität auszeichneten und daher im Hinblick auf mögliche Anwendungen das größere Interesse beanspruchten.

Da die Quellung eines Polyelektrolytgels auch von der Ionenstärke der äußeren Lösung abhängt, wurde der Einfluß untersucht, den der Zusatz eines Fremdelektrolyten (KCl) auf die Quellung von H-II und H-III in 0.1 M KOH ausübt.

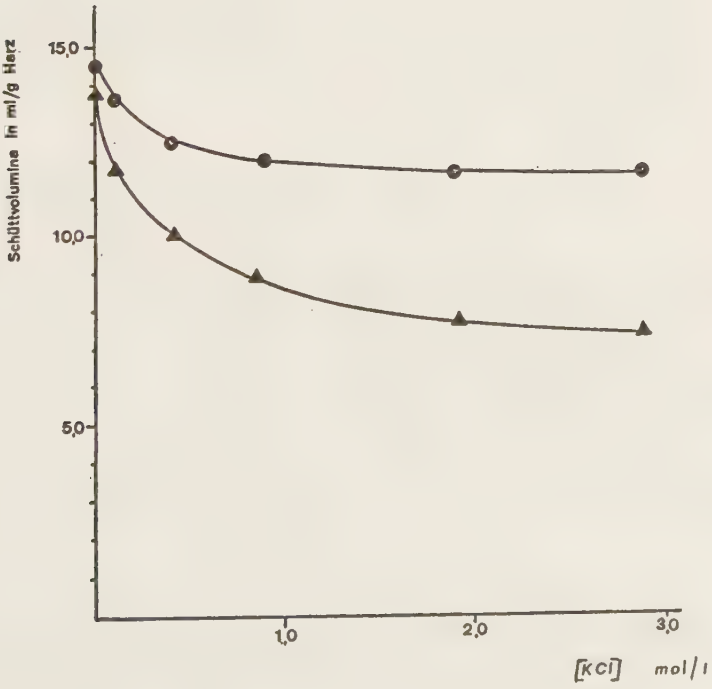
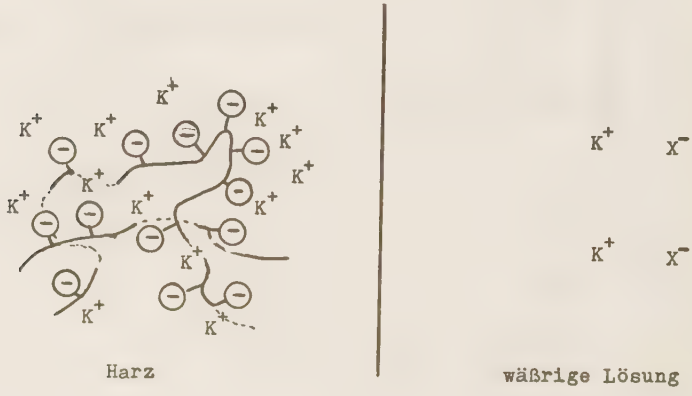


Abb. 6 Abhängigkeit der Schüttvolumina von H-II (●) und H-III (▲) von der KCl-Konzentration in 0.1 M KOH.

Wie aus Abb. 6 ersichtlich, schrumpfen die Harze mit steigendem KCl-Gehalt der äußeren Lösung, die Quellung ist jedoch selbst in hochkonzentrierten KCl-Lösungen noch beachtlich.

Dieses Ergebnis ist insofern von Interesse, als es Aussagen über die Rolle gestattet, die der von den Gegenionen erzeugte DONNAN-osmotische Druck bei der Quellung spielt. Der DONNAN-osmotische Druck kommt dadurch zustande, daß die K^+-Konzentration in der Harzphase stets größer als in der umgebenden Lösung ist. Die K^+-Ionen der Harzphase sind bestrebt, in die verdünnte äußere Lösung zu gelangen. Da dies aufgrund des Elektroneutralitätsprinzips, sowie der Unlöslichkeit des Harzgerüstes nicht möglich ist, nimmt das Harz aus der äußeren Lösung Wasser auf.



Erhöht man die K^+-Konzentration der äußeren Lösung, so sinkt der DONNAN-osmotische Druck stark ab,[36] was eine Verringerung des Quellungsgrades des Harzes zur Folge hat.
Der in der Literatur verschiedentlich vertretenen Auffassung, daß der DONNAN-osmotische Druck als Hauptursache für die Quellung von Polyelektrolytgelen anzusehen sei,[37] kann allerdings - zumindest im Falle der hier untersuchten Harze - nicht zugestimmt werden, da die Harze dann bei hoher KCl-Konzentration

der äußeren Lösung, bei der der DONNAN-osmotische Druck keine Rolle mehr spielt,[36] total zusammenschrumpfen mußten. Auch spricht die beobachtete pH-Abhängigkeit der Quellung, speziell des Polystyrolharzes III, gegen diese Annahme. Es ist vielmehr, wie im vorigen Kap. ausführlich dargelegt, davon auszugehen, daß das Quellverhalten der Harze in erster Linie durch die Eigenschaften der Matrix bestimmt sind, wobei der von den Gegenionen erzeugte DONNAN-osmotische Druck bei niedrigem Fremdelektrolytgehalt der äußeren Lösung noch einen zusätzlichen Beitrag zur Quellung liefert.

5.23 Abhängigkeit der Quellung von der Vorbehandlung des Harzes

Im Verlauf der Arbeit wurde dann noch ein weiterer interessanter Quellungseffekt entdeckt. Bei den in Kap. 5.21 beschriebenen Untersuchungen wurden jeweils die trockenen Harze eingesetzt. Quillt man die Harze dagegen zunächst in Alkalilauge vor, überführt sie anschließend durch Behandeln mit 6M HCl und Waschen mit Wasser in die Polybetain-Formen (vgl. Kap. 4.3) und setzt die so vorbehandelten Harze mit den betreffenden Pufferlösungen ins Gleichgewicht, so weicht das Quellverhalten in einigen Punkten von dem in Kap. 5.21 beschriebenem ab.
In Abb. 7 sind die für die Harze II und III nach Vorquellung in KOH erhaltenen Quellungskurven wiedergeben (A), zum Vergleich sind ferner die Quellungskurven der in Alkalilauge nicht vorgequollenen Harze eingezeichnet (B).
Die in KOH vorgequollenen Harze schrumpfen beim Behandeln mit 6M HCl nicht auf ihr ursprüngliches Volumen zusammen, sondern quellen auch bei niedrigen pH-Werten noch sehr stark. Dieses Ergebnis ist, wie im folgenden Kap. gezeigt werden wird, von großer Bedeutung für die Geschwindigkeit der Metallionenaufnahme.

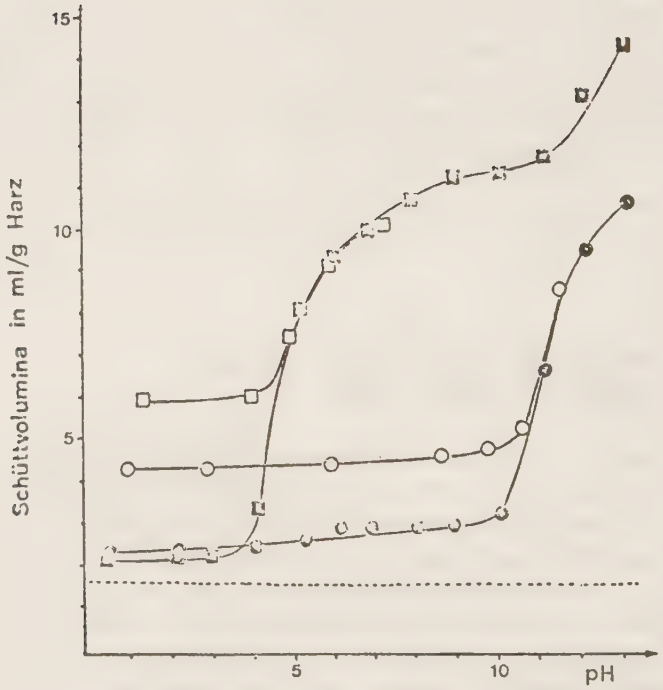


Abb. 7 Abhängigkeit der Schüttvolumina vom pH-Wert. (□): H-II (A: nach Vorquellung in KOH), (■): H-II (B: ohne Vorquellung), (○): H-III (A: nach Vorquellung in KOH), (●): H-III (B: ohne Vorquellung)

Bei pH-Werten, bei denen auch die in KOH nicht vorgequollenen Harze stark quellen, stimmen die A und B-Kurven überein.

6. Untersuchung der Metallionenaufnahme

6.1 Zeitabhängigkeit der Cu^{2+}-Aufnahme

Zur weiteren Charakterisierung der Harze wurde ihr Metallionenbindungsvermögen untersucht. Die Bestimmung erfolgte im Batch-Verfahren, wie von GROHMANN beschrieben.[42] Zunächst wurde - exemplarisch für Cu^{2+}-Ionen - die Geschwindigkeit der Metallionenaufnahme untersucht und die bis zur Einstellung des Austauschgleichgewichtes erforderliche Zeit bestimmt.

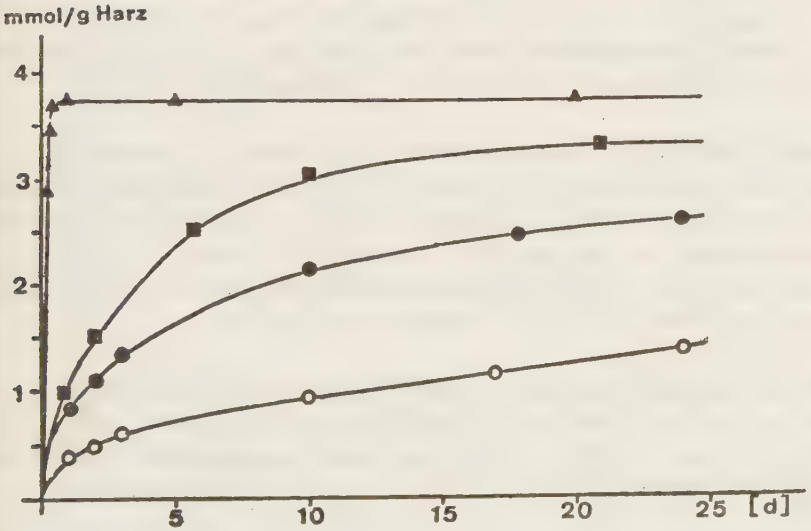


Abb. 8 Zeitabhängigkeit der Cu^{2+}-Aufnahme von H-II bei verschiedenen pH-Werten. $[Cu^{2+}]_o = 10^{-2}$ mol/l, (○): pH 2.2, (●): pH 3.3, (■): pH 3.8, (▲): pH 4.6

Wie in früheren Arbeiten[8, 38-41] wurden Biphthalat- und NaCl/HCl-Puffer-Lösungen verwendet, in denen Cu^{2+} in Form des wenig stabilen Phthalato- bzw. Chlorokomlexes vorliegt. Die Untersuchungen wurden auf die beiden Harze II und III konzentriert, die sich gegenüber H-I durch eine größere mechanische Stabilität auszeichneten. Beide Harze wurden zunächst nicht vorgequollen. Die für H-II erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 8 graphisch dargestellt.

Erwartungsgemäß ergab sich eine starke Abhängigkeit der Sorptionsgeschwindigkeit vom Quellungsgrad. So war die Cu^{2+}-Ionenaufnahme unterhalb pH 4 selbst nach mehreren Wochen noch nicht abgeschlossen, während oberhalb pH 4.5 die Austauschgleichgewichte bereits nach wenigen Stunden erreicht wurden. Zu entsprechenden Ergebnissen gelangte man, wenn H-II zunächst in der betreffenden Pufferlösung vorgequollen wurde.

Wesentlich höhere Sorptionsgeschwindigkeiten, insbesondere bei niedrigen pH-Werten, ließen sich jedoch erzielen, wenn H-II zunächst, wie in Kap. 5.23 beschrieben, in KOH vorgequollen und anschließend in die Neutralform überführt wurde. In diesem Falle stellten sich auch bei pH-Werten $\lesssim 4$ die Austauschgleichgewichte bereits nach 1-2 Stunden ein (Abb. 9).

Entsprechende Ergebnisse wurden für H-III erhalten. Auch bei diesem Harz führte, wie aus Abb. 10 ersichtlich, eine Vorquellung in KOH zu einer drastischen Erhöhung der Sorptionsgeschwindigkeiten.

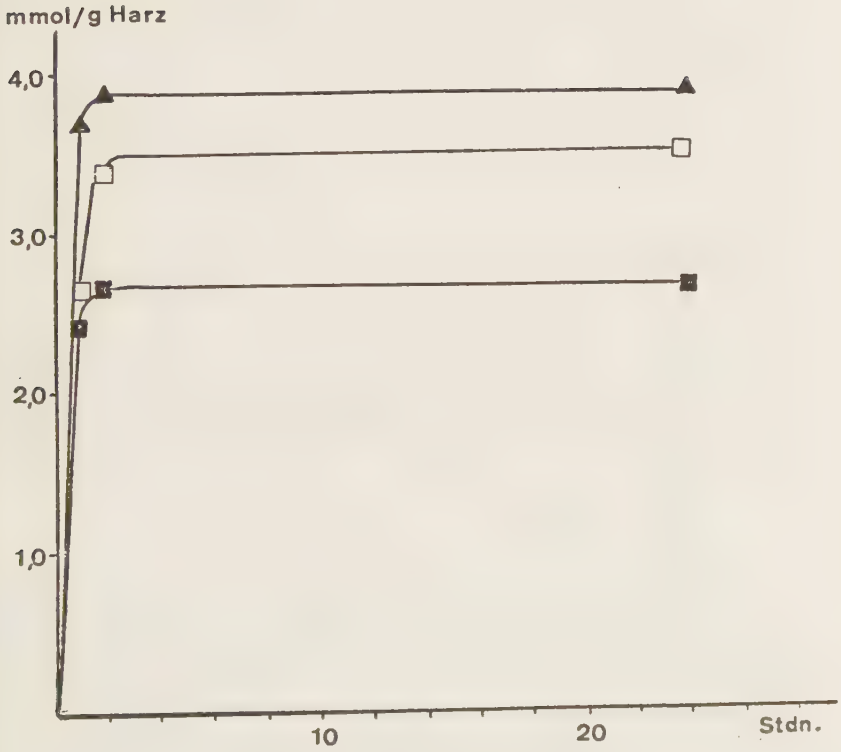


Abb. 9 Zeitabhängigkeit der Cu^{2+}-Aufnahme von H-II bei verschiedenen pH-Werten nach Vorquellung in KOH. $[Cu^{2+}]_o = 10^{-2}$ mol/l, (■): pH 1.3, (□): pH 3.0, (▲): pH 5.8

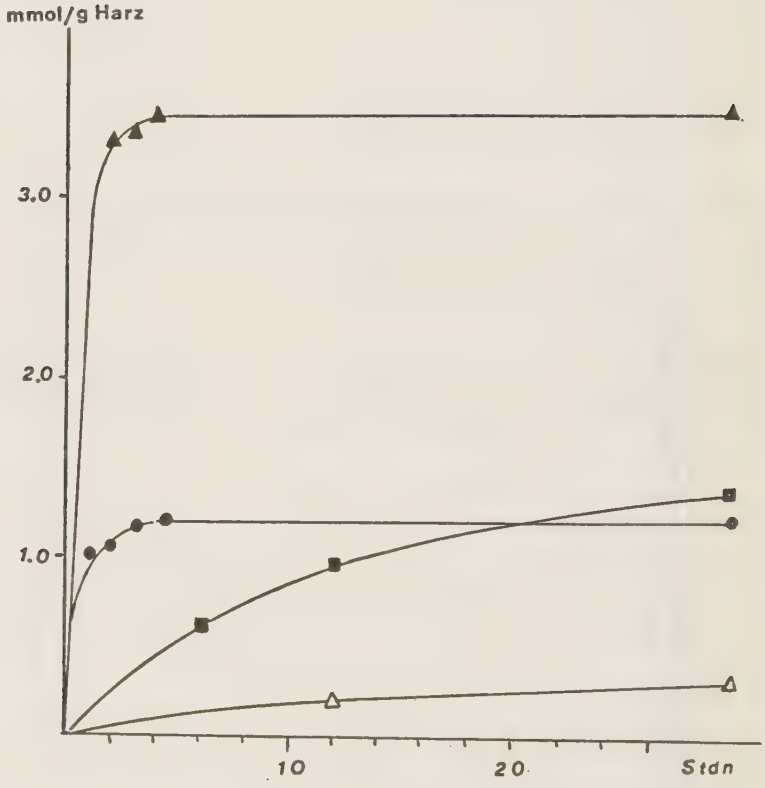


Abb. 10 Zeitabhängigkeit der Cu^{2+}-Aufnahme von H-III bei verschiedenen pH-Werten. $[Cu^{2+}]_o = 10^{-2}$ mol/l, (△): pH 2.2, (■): pH 5.9, (●): pH 2.2 (nach Vorquellung in KOH), (▲): pH 5.8 (nach Vorquellung in KOH).

6.2 pH-Abhängigkeit der Metallionenaufnahme

Die pH-Abhängigkeit der Metallionenaufnahme wurde für Cu^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} und Mg^{2+} untersucht. Da die Lösungen der genannten Metallionen im neutralen und alkalischen Gebiet nur unter Zusatz von starken, die Austauschgleichgewichte beeinflussenden Komplexbildnern stabil sind, wurden die Messungen auf den pH-Bereich 1 - 6 beschränkt. Hierbei wurden die im vorigen Kapitel genannten Puffersubstanzen verwendet, die die genannten Metallionen nur schwach komplexieren.[43)]

Die Metallionenaufnahme wurde im Batch-Verfahren bestimmt. Die für das Harz II erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 11 wiedergegeben.
Die dargestellten Kurven lassen eine ausgeprägte Schwermetallionenselektivität des Harzes erkennen. So werden Cu^{2+} Ni^{2+}, Cd^{2+} und Zn^{2+} bereits bei pH 1 gebunden, während die Aufnahme von Mg^{2+} erst oberhalb pH 3 beginnt. Ferner ist das Bindungsvermögen für Cu^{2+} gegenüber Ni^{2+}, Cd^{2+} und Zn^{2+} stark erhöht. Für H-II läßt sich somit folgende Stabilitäts- und Kapazitätsreihe aufstellen:

$$Cu^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{2+}$$

In weiteren Untersuchungen wurde die Aufnahme von Hg^{2+} und Pb^{2+} bestimmt. Bedauerlicherweise ließen sich diese Messungen aufgrund der Unlöslichkeit der Quecksilber- und Bleiphthalate nicht mit phthalatgepufferten Lösungen durchführen. Die statt dessen verwendeten Acetatpuffer sind jedoch nur für den relativ kleinen pH-Bereich 4.6 ± 1 geeignet. Aus diesem Grunde wurden lediglich die Werte bei pH 5.0 bestimmt. Zum Vergleich sind in Tab. 10 noch die entsprechenden Cu^{2+} und Zn^{2+} Werte wiedergegeben.

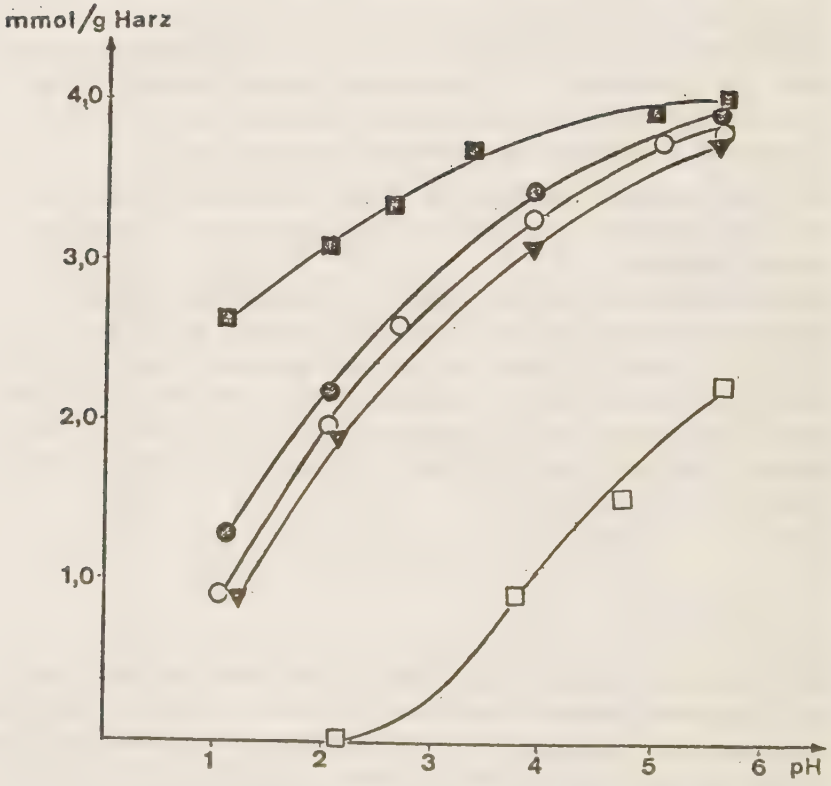


Abb. 11 pH-Abhängigkeit der Metallionenaufnahme von H-II.

$[Me^{2+}]_o = 10^{-2}$ mol/l, (■): Cu^{2+}, (●): Ni^{2+}, (○): Cd^{2+},

(▼): Zn^{2+}, (□): Mg^{2+}.

Tab. 10 Metallionenaufnahme aus acetatgepufferter Lösung bei pH 5.0, $[Me^{2+}]_o = 10^{-2}$ mol/l

	mmol/g Harz
Hg^{2+}	4.36
Cu^{2+}	4.16
Pb^{2+}	3.81
Zn^{2+}	3.31

Setzt man voraus, daß die aufgenommenen Metallionen in Form von 1:2-Komplexen gebunden werden, errechnet sich für H-II eine Kapazität von 2.67 mmol/g Harz. Dieser Wert wird jedoch wie aus Tab. 10 bzw. Abb. 11 zu ersehen ist, im Falle der untersuchten Schwermetallionen z.T. beträchtlich überschritten.

Es war naheliegend, hierfür die zusätzlichen Carboxylgruppen in den 5-Stellungen der Imidazolringe verantwortlich zu machen. Aus diesem Grunde wurde zum Vergleich die Cu^{2+}-Aufnahme des Monocarbonsäure-Harzes H-I bestimmt. Wie aus Tab. 11 ersichtlich, ergab sich für dieses Harz eine gute Übereinstimmung zwischen dem für zweifach verankerte 1:2-Komplexe berechneten und dem experimentell ermittelten Wert.

Um das von H-II ionogen gebundene Cu^{2+} zu entfernen, wurde das mit Cu^{2+} beladene Harz ausgiebig mit konz. Natriumacetat-Lösung gewaschen. Anschließend wurde die nach dem Waschen am Harz verbleibende Cu^{2+}-Menge bestimmt. Es ergab sich ein Wert von

2.78 mmol/g, entsprechend einem Molverhältnis Cu^{2+}: ImC (Tab.11) von 0.53. Damit kann auch für H-II die Bildung zweifach verankerter 1:2-Komplexe als wahrscheinlich angesehen werden. Die höhere Kapazität dieses Harzes wird offensichtlich durch die zusätzlichen Carboxylgruppen verursacht, die weitere Metallionen zu binden vermögen, während 1:1-Komplexe keine oder nur eine untergeordnete Rolle zu spielen scheinen. Die Bildung dreifach verankerter 1:3-Komplexe ist aus sterischen Gründen auszuschließen.[44)]

Tab. 11 Cu^{2+}-Aufnahme aus acetatgepufferter Lösung bei pH 5.0, $[Cu^{2+}]_o = 10^{-2}$ mol/l

	mmol Cu^{2+}/ g Harz	mmol Cu^{2+}/ mmol ImC[a)]
H-I	3.50	0.51
H-II	4.16	0.79
	2.78[b)]	0.53[b)]
H-III	3.53	0.97

a) ImC = Imidazolcarbonsäure-Gruppen

b) nach dem Waschen mit 5 M NaOAc-Lösung

In weiteren Untersuchungen wurde die pH-Abhängigkeit der Metallionenaufnahme des Polystyrolharzes III bestimmt.

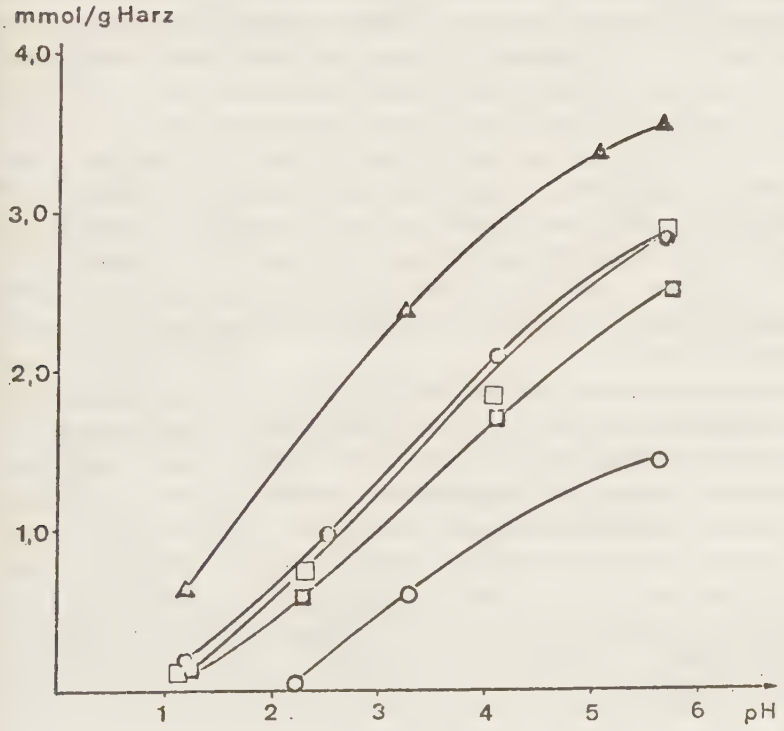


Abb. 12 pH-Abhängigkeit der Metallionenaufnahme von H-III
$[\overline{Me^{2+}}]_o = 10^{-2}$mol/l, (▲): Cu^{2+}, (□): Ni^{2+}, (●): Cd^{2+}, (■): Zn^{2+}, (○): Mg^{2+}

Wie aus Abb. 12 ersichtlich, zeigt dieses Harz ebenfalls eine charakteristische Schwermetallionenselektivität. Das Bindungsvermögen für Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} und Cd^{2+} ist gegenüber Mg^{2+} deutlich erhöht. Die Stabilitäts- und Kapazitätsreihe entspricht im wesentlichen der des Harzes II.
Im Gegensatz zu H-II werden Ni^{2+}, Zn^{2+} und Cd^{2+}-Ionen erst oberhalb pH 1 merklich aufgenommen. Ebenso liegt der Cu^{2+}-Wert bei pH 1 erheblich unter dem des Harzes II. Eine Regenerierung des mit Cu^{2+}-Ionen beladenen Polystyrolharzes gelingt im Gegensatz zu H-II bereits mit 1M H_2SO_4. Aus dem Verlauf der Kurven ist ferner zu ersehen, daß die Metallionenaufnahme des Polystyrolharzes bei pH 5.0 noch nicht abgeschlossen ist.
Diese Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß sich die beiden Imidazoldicarbonsäure-Harze hinsichtlich ihres Komplexierungsvermögens deutlich unterscheiden, wobei H-II die wesentlich stabileren Schwermetallionenkomplexe bildet. Der Grund hierfür dürfte in der unterschiedlichen Anordnung der chelatbildenden Gruppen an der Matrix, sowie in der Verschiedenartigkeit des Harzgerüstes liegen.

Für die beiden Harze II und III ergeben sich vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. So können mit ihrer Hilfe Schwermetallionen aus Lösungen, die einem hohen Gehalt an Alkaliionen aufweisen, quantitativ abgeschieden werden. Wie aus Abb. 11 und 12 ersichtlich, ist es ferner möglich, Schwermetallionen von Mg^{2+}-Ionen auf einfache Weise zu trennen, indem die Harze zunächst bei pH 1 - 2 mit der betreffenden Metallsalzlösung geschüttelt und anschließend filtriert werden. Die Schwermetallionen sind dann in der Harzphase, die Mg^{2+}-Ionen in der wäßrigen Lösung enthalten.

6.3 Metallionenaufnahme des Harzes II in Gegenwart von überschüssigem EDTA*)

Bei den bisherigen Untersuchungen zur Metallionenaufnahme wurden Metallsalzlösungen verwendet, die schwach komplexierende, die Metallionenaufnahme des Harzes nur unwesentlich beeinflussende Anionen wie Acetat, Chlorid oder Phthalat enthielten.

Wird der Metallsalzlösung dagegen ein starker Komplexbildner, wie Glycin, NTE**) oder EDTA*) zugesetzt, so erniedrigt sich, wie aus zahlreichen Untersuchungen bekannt,[45 - 50] die vom Harz sorbierte Metallionenmenge. In diesem Falle ergibt sich eine charakteristische Verteilung der Metallionen zwischen Harz und Lösung, die vom Verhältnis der effektiven Stabilitätskonstanten[51] der Metallkomplexe in den beiden Phasen abhängt. Da die Verteilungskoeffizienten für die einzelnen Metallionen, z.T. stark differieren, lassen sich auf diese Weise häufig weitere Trenneffekte erzielen. Ferner gestatten derartige Untersuchungen Aussagen über die Stabilität der Metallkomplexe der Polymeren.[50]
In der vorliegenden Arbeit wurde die Metallionenaufnahme des aufgrund seiner hohen Schwermetallionenaffinität besonderes Interesse beanspruchenden Harzes II in Gegenwart von überschüssigem EDTA, also einem sehr starken Komplexbildner, untersucht. Die für eine Reihe von Schwermetallionen bei verschiedenen pH-Werten erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 13 dargestellt.

Es fällt auf, daß mit sinkendem pH-Wert die vom Harz sorbierte Metallionenmenge zunimmt. Diese Beobachtung dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die effektive Stabilität der EDTA-Komplexe mit sinkendem pH-Wert stärker abnimmt als die effektive Stabilität der Metallkomplexe in der Harzphase. Dadurch bildet das Polymere bei niedrigen pH-Werten z.T. stabilere Metallkomplexe als EDTA. Im Alkalischen hingegen, lassen sich die komplexbildenden Metallionen mit EDTA quaulitativ entfernen, so daß das Harz auf diese Weise regenerierbar ist.

---

*) EDTA: N.N.N'.N'.-Äthylendiamintetraessigsäure

**) NTE: Nitrilotriessigsäure

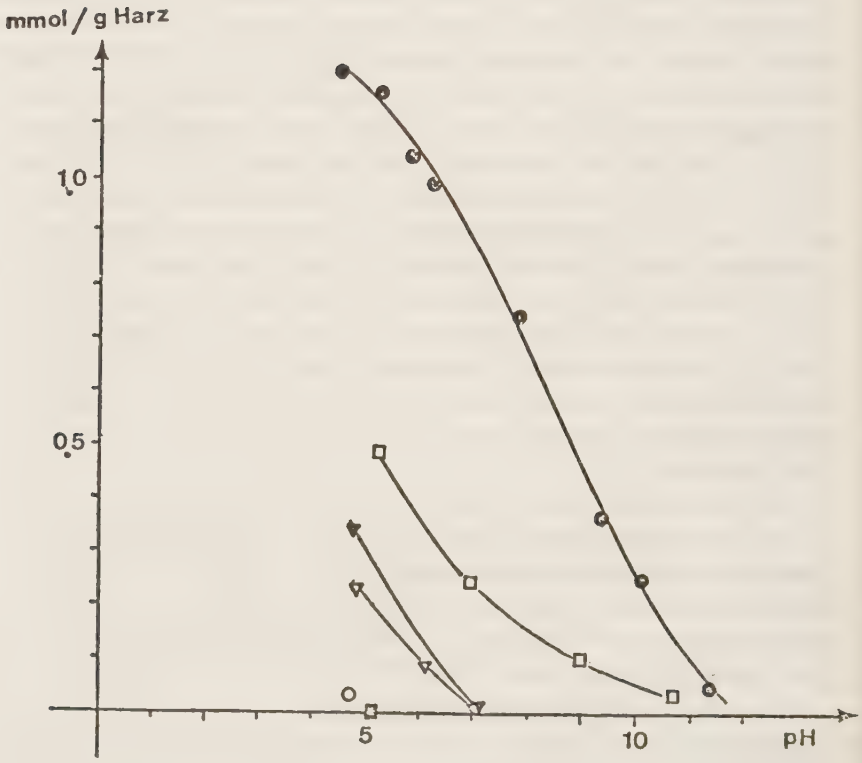


Abb. 13 Metallionenaufnahme von H-II in Gegenwart von überschüssigem EDTA bei verschiedenen pH-Werten. Anfangskonzentration des EDTA-Komplexes $[MY]_o$ = 10^{-2} mol/l, Anfangskonzentration an freien EDTA $[Y]_o$ = $0,5 \cdot 10^{-2}$ mol/l,
(□): Cu^{2+}, (■): Pb^{2+}, (●): Hg^{2+}, (○): Ni^{2+},
(▽): Zn^{2+}, (▼): Cd^{2+}

Wie aus Abb. 13 ersichtlich, ergeben sich für Schwermetallionengemische eine Reihe interessanter Trennmöglichkeiten. So kann z.B. bei pH 5-6 Hg^{2+} von Pb^{2+}, bei pH 7-8 Hg^{2+} von Cd^{2+} oder Zn^{2+} bereits durch Filtration getrennt werden.

Weitere interessante Anwendungsmöglichkeiten von H-II könnten darin bestehen, Chelatbildner wie EDTA, die in der Technik vielfältig ansetzbar sind, von komplexbildenden Metallionen zu befreien. Der Abscheidung von Schwermetallionen aus Lösungen, die komplexbildende Substanzen enthalten, kommt auch in der Abwasserreinigung Bedeutung zu.

6.4 Hg^{2+}-Aufnahme des Harzes II in Gegenwart von Alkalichlorid

Wie in den beiden vorangegangenen Kapiteln gezeigt wurde, zeichnet sich das Harz II durch eine besonders hohe Schwermetallionenaffinität aus. Die Schwermetallionenaffinität übersteigt die anderer Chelatharze vom α-Aminocarbonsäure-Typ, z.T. deutlich. So lassen sich z.B. IDE- , 8-Chinolinol-[52] oder Pyrazolcarbonsäure[8,53] Gruppen haltige Polymere im Gegensatz zum genannten Imidazoldicarbonsäure-Harz bereits im Neutralen mit EDTA regenerieren.

Da H-II unterhalb pH 9 sogar den äußerst stabilen Hg-EDTA-Komplex[54] aufspaltet und hierbei EDTA in Freiheit setzt, war es von Interesse zu prüfen, ob dieses Harz auch in der Lage ist, Quecksilber aus Alkalichloridlösungen aufzunehmen. Der Entfernung von Quecksilber aus Alkalichloridlösungen kommt gegenwärtig im Zusammenhang mit der Reinigung quecksilberhaltiger Abwässer, die bei der großtechnischen Alkalielektrolyse anfallen, große Bedeutung zu. Nach Untersuchungen von WALLACE et al.[55] waren im Jahre 1970 47% des bei technischen Prozessen "verlorengegangenen" Quecksilbers in Abwässern der Alkalielektrolyse enthalten. In diesen Lösungen liegt Quecksilber in Form der

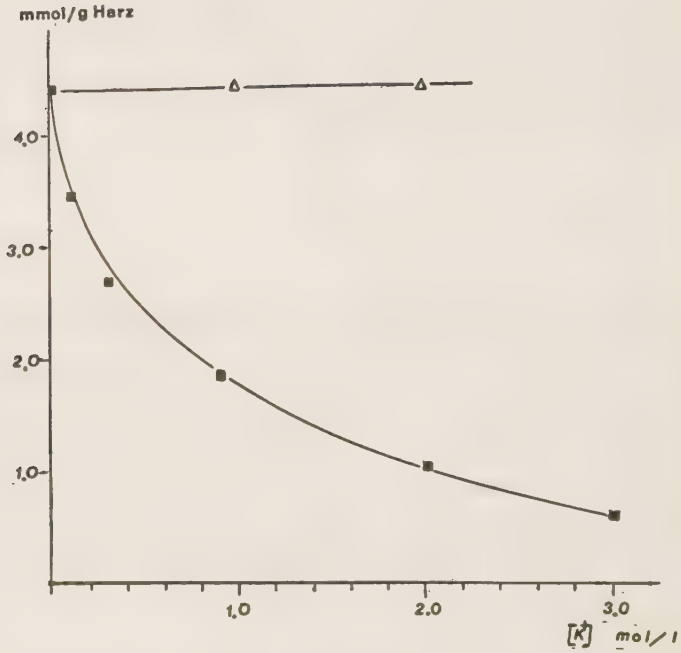


Abb. 14 Hg^{2+}-Aufnahme des Harzes II in Abhängigkeit von der KCl (■)- bzw. KNO_3 (Δ)-Konzentration bei pH 5

sehr stabilen Chlorokomplexe $HgCl_2$, $HgCl_3^-$ und $HgCl_4^{2-}$ vor und kann z.B. mit Alkalilauge als HgO nur unvollständig ausgefällt werden. Ebenso ist eine Abscheidung mit Hilfe konventioneller, monofunktioneller Kationenaustauscher nicht möglich.

Aus den genannten Gründen finden Polymere, die Quecksilberionen zu komplexieren vermögen und als Sorbentien oder Ionenaustauscher verwendbar sind, wachsendes Interesse. Besonders intensiv wurden in diesem Zusammenhang Polymere mit Mercapto-, Thiocarbonsäure- oder Thioharnstoff-Gruppen untersucht.[57-65] Diese Polymeren bilden zwar sehr stabile Hg-Komplexe, ihre chemische Stabilität ist jedoch aufgrund der leichten Oxidierbarkeit der Mercaptogruppen gering. Ferner bereitet die Entfernung des gebundenen Quecksilbers häufig Schwierigkeiten.

Wie aus Tab. 10 (Kap. 6.2) ersichtlich, nimmt das Imidazoldicarbonsäure-Harz II bei pH 5.0 aus acetatgepufferter Lösung 4.36 mmol Hg^{2+}/g auf. Setzt man der Lösung KCl zu, so vermindert sich die vom Harz sorbierte Quecksilbermenge. Der Zusatz von KNO_3 hat dagegen keinen Einfluß auf die Quecksilberaufnahme des Harzes. Als Beispiel ist in Abb. 14 die Abhängigkeit der Hg^{2+}-Aufnahme von der KCl- bzw. KNO_3-Konzentration bei pH 5 dargestellt.

Die Menge des vom Harz sorbierten Quecksilbers hängt ferner vom pH-Wert der Lösung ab. Es wurde der Einfluß des pH-Wertes auf die Hg^{2+}-Sorption aus 3M KCl-Lösung untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 15 dargestellt.

Die sorbierte Hg^{2+}-Menge nimmt mit steigendem pH-Wert zu. Im stark Sauren wird kein Quecksilber mehr gebunden. Aus diesem Grunde ist das Harz z.B. mit 6M HCl regenerierbar.

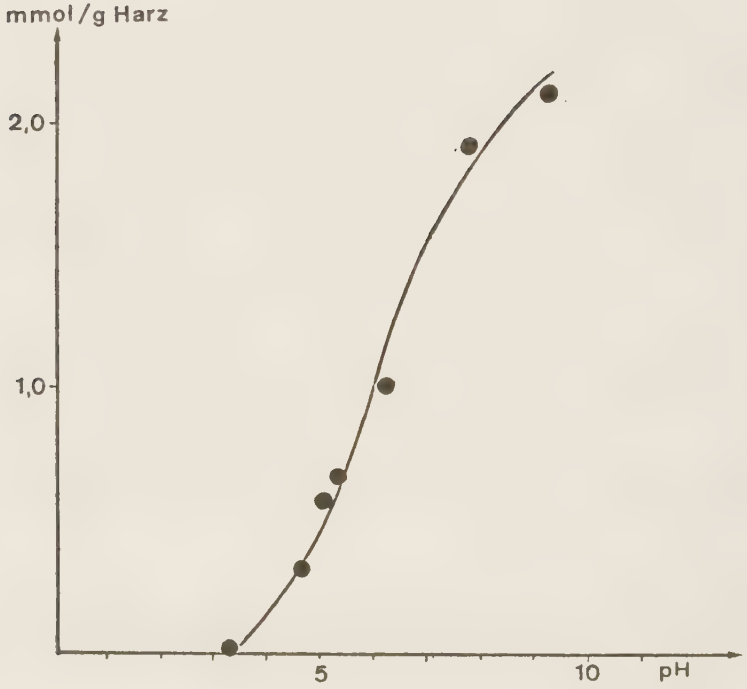


Abb. 15 Hg^{2+}-Aufnahme aus 3M KCl-Lösung
bei verschiedenen pH-Werten

Im Säulenverfahren (eingesetzte Harzmenge: 300 mg, Höhe der Austauschersäule: 10 cm) ließen sich bei einer Tropfgeschwindigkeit von 50 ml/Stde. aus einer 20%igen, auf pH 10 eingestellten NaCl-Lösung, die 10^{-4}mol/l (32 ppm) Hg^{2+} enthielt, noch mehr als 90% des gelösten Quecksilbers entfernen.

7. Ausblick

Entsprechend der Aufgabenstellung der vorliegenden Dissertation ist der Schwerpunkt der durchgeführten Untersuchungen auf die chelatbildenden Eigenschaften mit p-DVB vernetzter polymerer Imidazolcarbonsäuren gelegt worden. Diese zeichnen sich durch eine hohe Schwermetallionenaffinität aus und können u.a. zur Abscheidung von Schwermetallspuren aus wäßrigen Lösungen, sowie zur Auftrennung von Metallionengemischen verwendet werden. Inwieweit den neu dargestellten Polymeren technische Bedeutung -z.B. im Bereich der Abwasseraufbereitung - zukommt, wäre in weiteren, unter halbtechnischen Bedingungen durchzuführenden Untersuchungen zu klären. Vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten dürften sich insbesondere für das relativ einfach und daher preisgünstig darstellbare Imidazoldicarbonsäure-Harz II ergeben.
Darüberhinaus lassen einige der in der vorliegenden Arbeit erstmals synthetisierten Polymeren weitere interessante Anwendungen erwarten. So haben Imidazolgruppen haltige Polymere in den letzten Jahren starkes Interesse als Katalysatoren gefunden. [66-68] Die insbesondere von OVERBERGER et al. intensiv untersuchten Polymeren des 4-Vinylimidazols z.B. katalysieren die Hydrolyse von Phenylestern.[69] Entsprechende Ergebnisse wurden auch von KUNITAKE an Polymeren des 1-Vinyl-2-methylimidazols erhalten.[70] Die katalytische Aktivität Imidazolgruppen haltiger Polymerer ist häufig gegenüber niedermolekularen Imidazolderivaten stark erhöht. Dieser Effekt wird darauf zurückgeführt, daß sich die Substratmoleküle aufgrund hydrophober Wechselwirkungen in den hydrophoben Zonen des Polymeren anreichern, wodurch der nucleophile Angriff des Imidazolringes auf die Estercarbonylgruppe des Substratmoleküls begünstigt wird (Abb. 16). Imidazolgruppen haltige Polymere können als einfache Modelle für esterspaltende Enzyme angesehen werden. Es war daher von Interesse zu prüfen, ob die in der vorliegenden Abeit neu synthetisierten Polyvinyl- und Polyvinylphenylimid-

azolcarbonsäuren ebenfalls katalytisch aktiv sind.
Mit p-Nitrophenylacetat als Substrat durchgeführte orientierende Untersuchungen lieferten jedoch negative Ergebnisse. Wahrschein-

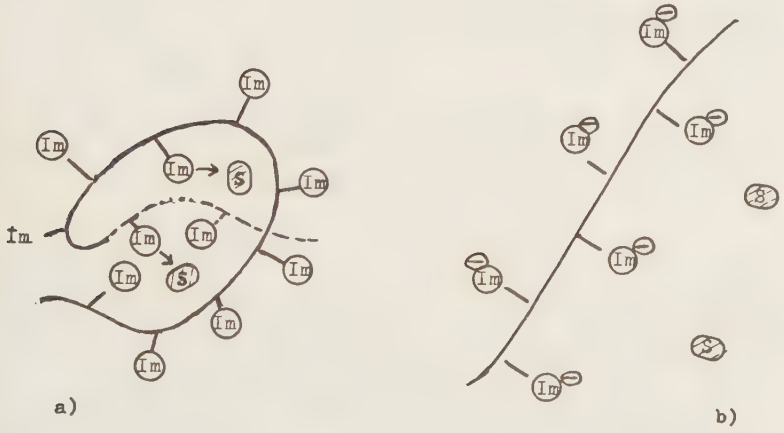
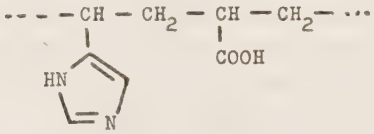
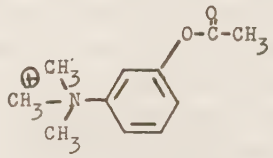


Abb. 16 Schematische Darstellung zur Erklärung der esterolytischen Aktivität von Poly-4-vinylimidazol (a), sowie der Inaktivität polymerer Imidazolcarbonsäuren (b).
Im = Imidazolgruppe, $Im^{\ominus}$ = Imidazolcarboxylat-Gruppe,
S = Substratmolekül

lich sind die unter Reaktionsbedingungen als Polyanionen vorliegenden polymeren Imidazolcarbonsäuren zu wenig hydrophob, um Substratmoleküle wie p-Nitrophenylacetat binden zu können. Ferner sind sterische Gesichtspunkte zu berücksichtigen. So wäre es z.B. denkbar, daß die in der 4-Stellung des Imidazolringes sitzende Carboxylatgruppe den nucleophilen Angriff des Imidazolringes auf die Estercarbonylgruppe des Substratmoleküls sterisch behindert.

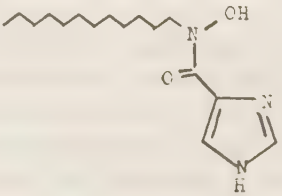
Wie Untersuchungen von OVERBERGER und KUNITAKE gezeigt haben, können die Substratmoleküle auch aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen an das Polymere gebunden werden.[71-73] Dadurch ergibt sich z.B. im Falle des 4-Vinylimidazol-Acrylsäure-Copolymeren eine hohe Substratspezifität gegenüber dem kationischen Substrat 17.





17

Es wäre daher von Interesse zu prüfen, ob polymere Imidazolcarbonsäuren gegenüber 17 oder vergleichbaren, evt. weniger sperrigen Substraten katalytisch aktiv sind. Weiterhin wäre es von Interesse, polymere Imidazolcarbonsäuren in die entsprechenden Hydroxamsäuren zu überführen. Untersuchungen,die KUNITAKE in den beiden vergangenen Jahren an Imidazol- und Hydroxamsäure-Gruppen haltigen Polymeren durchführte, haben für diese z.T. ungewöhnlich hohe Aktivitäten, denen natürlicher Enzyme vergleichbar, ergeben.[68,74,75] Eine sehr hohe Aktivität wurde auch für die N-Lauryl-imidazolyl-carbohydroxamsäure 18 in einer kationischen Micelle gefunden.



18

Ferner beanspruchen die Cu^{2+}-Komplexe polymerer Imidazolcarbonsäuren als potentielle Redoxkatalysatoren Interesse. So katalysieren z.B. die von PECHT untersuchten Cu^{2+}-Komplexe des Poly-N-vinylimidazols und Poly-L-Histidins die Autoxidation der Ascorbinsäure.[76] Aus zahlreichen an Cu^{2+}-Komplexen niedermolekularer Imidazolderivate durchgeführten Untersuchungen ist ferner bekannt, daß diese den H_2O_2-Zerfall fall [77,78] und die Autoxidation von Phenolen [79] katalysieren.

Schließlich sei darauf verwiesen, daß polymere Imidazolcarbonsäuren auch in der Medizin Anwendung finden könnten. Das relativ junge Forschungsgebiet der pharmakologisch aktiven Polymeren hat in den letzten Jahren wachsendes Interesse gefunden.[80-84] So zeigt z.B. das Copolymere aus Divinyläther und Maleinsäureanhydrid Antitumoraktivität.[82] Bedeutung haben Polymere in jüngster Zeit ferner als Träger für niedermolekulare Pharmaka erlangt.[84] Durch die Bindung des Pharmakons an einen polymeren Träger lassen sich einerseits Depoteffekte erzielen, zum anderen ren wird die Pharmakokinetik beeinflußt, so daß sich für das betreffende Pharmakon häufig ein anderes Wirkungsspektrum ergibt.[84]

Aufgrund der großen Bedeutung, die niedermolekularen Imidazolderivaten in der Pharmazie zukommt, - in 2-Stellung substituierte Imidazol-4.5-dicarbonsäuren und ihre Derivate z.B. greifen in den Nucleinsäurestoffwechsel ein und hemmen die Harnsäureproduktion [85] - wäre es sowohl von Interesse zu prüfen, ob polymere Imidazolcarbonsäuren und ihre Derivate ebenfalls pharmakologisch aktiv sind als auch zu untersuchen, inwieweit polymere Imidazolcarbonsäuren als Träger für niedermolekulare Pharmaka infrage kommen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die in der vorliegenden Arbeit erstmals synthetisierten Polymeren Gegenstand weiterer interessanter Untersuchungen werden dürften.

8. Experimenteller Teil

8.1 Darstellung der Monomeren

Die Darstellung bereits bekannter Verbindungen wird in der Regel nur dann beschrieben, wenn die Arbeitsweise in wesentlichen Punkten von der Literaturvorschrift abweicht. Analysenwerte werden nur für diejenigen Verbindungen wiedergegeben, die im Rahmen der vorliegenden Dissertation erstmals synthetisiert wurden.
Für DC-Untersuchungen wurden DC-Karten SiF der Fa. Riedel-de Haen AG, Seelze-Hannover verwendet.
Die Mikroanalysen wurden im Mikrolabor des Instituts für Organische Chemie der Freien Universität Berlin durchgeführt.

Für die Aufnahme der Spektren wurden folgende Geräte verwendet:
IR: Perkin-Elmer 257
MS: Varian M66 und CHS-DF (Varian-MAT)
NMR: Varian A-60-A und A-100 (mit TMS als innerem Standard)

8.11 Darstellung von vinyl- und hydroxysubstituierten 2-Phenylimidazol-4.5-dicarbonsäuren[86]

2-(p-Vinylphenyl)imidazol-4.5-dicarbonsäure (3a)[16]

24.0 g (0.10 mol) Weinsäure-dinitrat (1)[87] und 125 g Eis wurden unter starkem Rühren tropfenweise mit 125 ml konz. Ammoniak versetzt. Hierbei wurde die Temperatur unter 0°C gehalten.
Anschließend wurden bei -10 bis -15°C 13.2 g (0.10 mol) p-Formylstyrol,[88] in 50 ml Äthanol gelöst, zugetropft. Nach 12stdg. Rühren bei -10 bis 15°C wurde auf Eis gegossen und

mit konz. Salzsäure angesäuert. Der hellgelbe, flockige Niederschlag wurde nach kurzem Stehen abgesaugt und mit Wasser und Aceton gewaschen.

Ausb. 7.7 g (30%), farblose Nadeln (aus DMSO), Schmp. 256 - 257°C (Zers.).

2-(m-Vinylphenyl)imidazol-4,5-dicarbonsäure (3b)

Analog 3a aus 13.2 g (0.10 mol) m-Formylstyrol.[88]

Ausb. 7.4 g (29%), farblose Kristalle (aus DMSO), Schmp. 256 - 258°C (Zers.).

$C_{13}H_{10}N_2O_4$ (258.2) Ber. C 60.46 H 3.90 N 10.85
Gef. C 59.79 H 3.89 N 10.86

MS (70 eV): m/e=258 (62%), 240 (81%), 214 (100%), 196 (74%), 170 (42%), 169 (27%), 168 (34%).

^{1}H-NMR: s. Tab. 1

2-(p-Vinylphenyl)imidazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (4a)

5.2 g (20 mmol) 3a wurden unter Rühren in 1.5l gesättigter methanolischer Salzsäure gelöst und 48 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. bei 20 - 30°C wurde der Rückstand mit 100 ml konz. Natriumhydrogencarbonatlösung behandelt und die wäßrige Lösung mit Essigester extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, getrocknet und das Lösungsmittel i.Vak. abgezogen.

Ausb. 3.5 g (62%), farblose Kristalle (aus Wasser), Schmp. 151 - 152°C.

$C_{15}H_{14}N_2O_4$ (286.2) Ber. C 62.93 H 4.93 N 9.79
Gef. C 62.45 H 4.99 N 9.54

^{1}H-NMR: s. Tab. 1
MS (70 eV): m/e 286 (M^+).

2-(m-Vinylphenyl)imidazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (4b)

Analog 4a aus 5.2 g (20 mmol) 3b.

Ausb. 3.14 g (55%), Schmp. 152 - 153°C (aus Wasser).

$C_{15}H_{14}N_2O_4$ (286.2) Ber. C 62.93 H 4.93 N 9.79
Gef. C 62.71 H 4.88 N 9.77

^{1}H-NMR: s. Tab. 1
MS (70 eV): m/e 286 (M^+).

2-(p-Hydroxyphenyl)imidazol-4,5-dicarbonsäure (5a)

24.0 g (0.10 mol) Weinsäure-dinitrat (1) und 125 g Eis wurden, wie für 3a beschrieben, mit 75 ml konz. Ammoniak versetzt. Anschließend wurde bei -10 bis -15°C eine Lösung von 12.2 g (0.10 mol) p-Hydroxybenzaldehyd in 50 ml konz. Ammoniak zugetropft. Nach 12 stdg. Rühren bei -10 bis -15°C wurde angesäuert und der Niederschlag nach kurzem Stehenlassen abgesaugt. Die Reinigung von 5a erfolgte über das gut kristallisierende

Mononatriumsalz. Hierzu wurde das dunkelgraue Rohprodukt in Wasser suspendiert, unter Rühren auf 90 bis 100°C erhitzt und portionsweise mit Natriumhydrogencarbonat versetzt, bis eine klare Lösung entstanden war. Bei Abkühlen kristallisierte das Mononatriumsalz aus. Das Salz wurde in heißem Wasser gelöst und die freie Säure (5a) durch Zugabe von Salzsäure gefällt.

Ausb. 4.95 g (20%), Schmp. 294 - 296°C (Zers.).

$C_{11}H_8N_2O_5$	(248.2)	Ber. C 53.22	H 3.25	N 11.29
		Gef. C 53.29	H 3.24	N 11.38

MS (70 eV): m/e=286 (M^+).

Natriumsalz:

Na $C_{11}H_7N_2O_5$	(270.2)	Ber. C 48.90	H 2.61	N 10.37
		Gef. C 48.36	H 2.61	N 10.33

2-(m-Hydroxyphenyl)imidazol-4,5-dicarbonsäure (5b)

Analog 5a aus 12.2 g (0.10 mol) m-Hydroxybenzaldehyd. Die Reinigung von 5b erfolgte durch mehrmaliges Umfällen aus heißer Natriumhydrogencarbonatlösung.

Ausb. 8.93 g (36%), Schmp. 270 - 271°C (Zers.).

$C_{11}H_8N_2O_5$	(248.2)	Ber. C 53.22	H 3.25	N 11.29
		Gef. C 53.22	H 3.24	N 11.38

MS (70 eV): m/e = 248 (M^+).

2-(o-Methoxyphenyl)imidazol-4,5-dicarbonsäure (5d)

Analog 3a aus 13.6 g (0.10 mol) p-Methoxybenzaldehyd. Die Reinigung von 5d erfolgte durch mehrmaliges Umfällen aus heißer Natriumhydrogencarbonatlösung.

Ausb. 3.52 g (13%), Schmp. 243 - 245°C (Zers.).

$C_{12}H_{10}N_2O_5$ (262.2) Ber. C 54.96 H 3.84 N 10.68
Gef. C 55.11 H 3.96 N 10.92

MS (70 eV): m/e= 262 (M^+)

2-(o-Hydroxyphenyl)imidazol-4,5-dicarbonsäure (5c) durch Ätherspaltung

5.24 g (20 mmol) 5d wurden in 50 ml 67 proz. Jodwasserstoffsäure 6 Stdn. zum Sieden erhitzt. Beim Eingießen in 500 ml Wasser bildete sich ein farbloser, flockiger Niederschlag von 5c.

Aus. 4.79 g (97%), farblose Kristalle (aus DMSO), Schmp. 276 - 278°C (Zers.).

$C_{11}H_8N_2O_5$ (248.2) Ber. C 53.23 H 3.25 N 11.29
Gef. C 52.55 H 3.30 N 11.57

^{1}H-NMR (DMSO-D_6): 1.98-3.09 (m, aromat.H).
MS (70 eV): m/e= 248 (20%, M^+), 230 (56%), 204 (90%), 186 (100%), 160 (52%), 158 (65%).

8.12 Darstellung von N-Vinylimidazolcarbonsäureestern[89)]

Die als Ausgangsverbindungen für die N-Vinylierung benötigten Imidazoldicarbonsäureester 6a - c wurden durch Veresterung der entsprechenden Imidazol-4,5-dicarbonsäuren erhalten.

Imidazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (6a)

15.6 g (0.10 mol) Imidazol-4,5-dicarbonsäure[90)] wurden in 1 l Methanol suspendiert und unter starkem Rühren mit 200 ml Thionylchlorid versetzt, so daß die Lösung schwach siedete. Nach beendeter Zugabe war die Imidazoldicarbonsäure vollständig in Lösung gegangen. Es wurde noch 3 Stdn. am Rückfluß gekocht und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieb ein kristalliner Rückstand, der mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung behandet wurde. Der ausgeschiedene Ester wurde abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und aus Wasser umkristallisiert.

Ausb. 7.5 g (63%), Schmp. 201 - 203°C (Lit.[91)] 200 - 203°C).

Im Gegensatz zu 6a konnten die in 2-Stellung substituierten Imidazoldicarbonsäureester 6b und 6c aufgrund ihrer leichten Löslichkeit in Essigester aus wäßriger Lösung extrahiert werden.

2-Methylimidazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (6b)

8.5 g (50 mmol) 2-Methylimidazol-4,5-dicarbonsäure[17)] wurden unter Rühren in 1 l gesättigter methanolischer Salzsäure gelöst

und 2-3 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels verblieb ein kristalliner Rückstand, der mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung behandelt wurde. Die wässrige Phase wurde mit Essigester extrahiert, die organische Phase abgetrennt, getrocknet und i.Vak. eingedampft.

Ausb. 6.9 g(70%), farblose Kristalle (aus Benzol), Schmp. 139 - 140°C.

$C_8H_{10}N_2O_4$ (198.2) Ber. C 48.48 H 5.09 N 14.14
Gef. C 48.23 H 4.85 N 13.95

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : 6.14 (s, 6H, OCH_3); 7.53 (s, 3H, CH_3).

2-Phenylimidazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (6c)

Analog 6b aus 11.6 g (50 mmol) 2-Phenylimidazol-4,5-dicarbonsäure[17]

Ausb. 8.7 g (67%), farblose Kristalle (aus Wasser), Schmp. 157°C.

$C_{13}H_{12}N_2O_4$ (260.2) Ber. C 59.99 H 4.65 N 10.77
Gef. C 59.80 H 4.63 N 10.71

^{1}H-NMR (CD_3OD) : 6.08 (s, 6H, OCH_3), 1.90 - 2.59 (m, 5H, aromat. Protonen).

Der Imidazol-2-carbonsäureester 12 wurde analog 5a durch Veresterung der Imidazol-2-carbonsäure[92] dargestellt. Für die Synthese des Imidazol-4-carbonsäureesters 9a wurde das Verfahren von JONES[93] angewandt. Die Darstellung des 2-Äthylimidazol-4-carbonsäureestern 9b erfolgte durch hydrolytische Spaltung des nach FARGHER und PYMAN aus 2-Äthylimidazol-4,5-dicarbonsäure zugänglichen 2-Äthylimidazol-4-carbonsäure-anilids[94] und an-

schließender Veresterung der hierbei gebildeten 2-Äthylimidazol-4-carbonsäure.

2-Äthylimidazol-4-carbonsäure-methylester (9b)

21.4 g (0.10 mol) 2-Äthylimidazol-4-carbonsäure-anilid[94] wurden mit 700 ml halbkonz. Salzsäure 12 Stdn. auf 90 - 100°C erhitzt. Nach Eindampfen der wäßrigen Lösung i.Vak. wurde der Rückstand in 1.5 l gesättigter methanolischer HCl aufgenommen, diese Lösung 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht, i.Vak. eingedampft und der verbleibende Kristallbrei mit wenig Natriumhydrogencarbonatlösung behandelt. Nach Zugabe von 500 ml Methanol wurde filtriert, das Fitrat zur Trockne gebracht und der Rückstand im Soxhlet mit Benzol ausgezogen.
Hierbei schieden sich aus der benzolischen Lösung bereits in der Hitze Kristalle von 9b ab. Eine zweite Fraktion wurde durch Einengen der Mutterlauge und Zugabe von Ligroin erhalten.

Ausb. 6.12 g (40%), farblose Kristalle, Schmp. 114°C (aus Benzol/Ligroin 1:1).

$C_7H_{10}N_2O_2$ (154.2) Ber. C 54.53 H 6.54 N 18.17
Gef. C 54.56 H 6.64 N 18.13

^{1}H-NMR (D_6 Aceton): 2.42 (s, 1H, Imidazolproton); 6.26 (s, 3H, OCH_3), 7.24 (q, 2H, J = 8 Hz, CH_2), 8.72 (t, 3H, J = 8 Hz, CH_3).

Nach Abschluß dieser Arbeiten wurde eine neue Methode bekannt, die eine Überführung von Imidazol-4,5-dicarbonsäuren in die entsprechenden Imidazol-4-carbonsäureester auf einfacherem Wege, als hier beschrieben, gestattet.[95]

N-Vinylierung von Imidazolcarbonsäureestern (allgemeine Arbeitsweise)

N- Vinylimidazol-4.5-dicarbonsäure-dimethylester (7a)

318 mg (1 mmol) Quecksilberacetat und 300 ml Vinylacetat wurden unter Rühren mit 0.01 ml rauchender Schwefelsäure (15% SO_3) versetzt. Nach Zugabe von 3.68 g (20 mmol) Imidazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (6a) und einer Spatelspitze 4-tert-Butylbrenzcatechin wurde 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht.
Im Verlauf der Umsetzung ging 6a vollständig in Lösung. Der nach Abziehen überschüssigen Vinylacetats verbliebene ölige Rückstand wurde mit Natriumcarbonatlösung behandelt und die wäßrige Lösung mit Essigester extrahiert. Der Auszug wurde über Na_2SO_4 getrocknet und i.Vak. eingedampft. Säulenchromatographische Reinigung (30 cm, Durchmesser 3 cm, Laufmittel: Essigester, Sorbens: Kieselgel 60 der Fa. Merck (0.063 - 0.2 mm)) führte zu farblosen Kristallen.

Die Darstellung der übrigen N-Vinylimidazolcarbonsäureester erfolgte analog. Die Werte für die einzusetzenden Mengen Quecksilberacetat und Schwefelsäure (15% SO_3), sowie für die Reaktionszeit entnehme man den Tabellen 2 und 3. Über die ^{1}H-NMR-Daten informiert Tab. 4. Die Analysenwerte sind in Tab. 12 wiedergegeben.

1-(α-Acetoxyäthyl)-2-phenylimidazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (8c)

Das Additionsprodukt 8c wurde analog 7a aus 6c erhalten. Reaktionsbedingungen und Analysenwerte sind in den Tabellen 2 bzw. 12zusammengestellt.

^{1}H-NMR (CD_3OD): 3.32 (q, J= 6.5 Hz, 1H, CH_3CH), 8.25 (d, J = 6.5 HZ, 3H, CH_3CH), 8.00 (s, 3H, CH_3CH), 6.01 (s, 3H, CO_2CH_3), 6.13 (s, 3H, CO_2CH_3), 2.32 bis 2.45 (m, 5H, aromat. H).

Tab. 12 Analysen, Schmelzpunkte und MS-Daten der Reaktionsprodukte von Vinylacetat mit Imidazolcarbonsäureestern

Nr.	Name	Schmelz-punkt	Summen-formel (Mol.-Masse)	Analysen	C	H	N	Mol.-Masse (massen-spektros-kopisch)
7a	1-Vinylimidazol-4.5-dicarbonsäuredimethyl-ester	49°C (aus Ligroin)	$C_9H_{10}N_2O_4$ (210.2)	Ber.	51.42	4.80	13.33	210
				Gef.	51.31	4.89	13.06	
7b	2-Methyl-1-vinyl-imidazol-4.5-dicarbon-säure-dimethylester	46-47°C (aus Ligroin)	$C_{10}H_{12}N_2O_4$ (224.2)	Ber.	53.57	5.39	12.50	224
				Gef.	53.42	5.40	12.18	
8c	1-(1-Acetoxyäthyl)-2-phenyl-imidazol-4.5-dicarbonsäure-dimethyl-ester	107-108°C (aus Ligroin)	$C_{17}H_{18}N_2O_6$ (346.3)	Ber.	58.95	5.24	8.09	346
				Gef.	59.30	5.37	7.78	
10a	1-Vinylimidazol-4-carbonsäuremethylester	38-39°C (aus Ligroin)	$C_7H_8N_2O_2$ (152.2)	Ber.	55.25	5.30	18.41	152
				Gef.	55.36	5.34	18.21	
10b	2-Äthyl-1-vinylimida-zol-4-carbonsäure-methylester	83°C (aus Ligroin)	$C_9H_{12}N_2O_2$ (180.2)	Ber.	59.98	6.71	15.55	180
				Gef.	60.11	6.83	15.30	
11a	1-Vinylimidazol-5-carbonsäuremethylester	92-93°C	$C_7H_8N_2O_2$ (152.2)	Ber.	55.25	5.30	18.41	152
				Gef.	55.64	5.24	18.18	
13	1-Vinylimidazol-2-carbonyäure-methylester	36-37°C	$C_7H_8N_2O_2$ (152.2)	Ber.	55.25	5.30	18.41	152
				Gef.	55.27	5.26	18.10	

8.2 Darstellung der Polymeren[96)]

Für die Reinheitsbestimmung des verwendeten p-DVB, bzw. für die osmometrische Bestimmung der Molekulargewichte der Homopolymeren wurden folgende Geräte verwendet:

Mechrolab-Vapor-Pressure-Osmometer, Modell 302
Perkin-Elmer F 900 (stationäre Phase: Polyäthylenglykol 20M)

Darstellung eines Kondensationsharzes

24.8 g (0.10 mol) 2-(p-Hydroxyphenyl)imidazol-4,5-dicarbonsäure (5a), 11.0 g (0.10 mol) Resorcin, 22.4 g (0.10 mol) KOH und 7.5 g (0.25 mol) Paraformaldehyd wurden in 100 ml Wasser gelöst und 4 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Sodann wurde die Lösung eingedickt, bis eine zähflüssige, gerade noch gießbare, dunkelrote Masse entstanden war. Diese wurde in ein Reagenzglas gefüllt, 12 Stdn. bei 110°C gehärtet und im Mörser zerkleinert. Für weitere Untersuchungen wurde die Fraktion mit einer Korngröße 0.1 - 0.2 mm ausgesiebt und durch 12 stdg. Schütteln mit 6M HCl und anschließendem Waschen mit Wasser in die neutrale H-Form überführt.

Das so erhaltene Harz war im Alkalischen offenbar chemisch nicht stabil,"blutete" beim Waschen mit KOH selbst nach mehreren Tagen noch stark und wurde aus diesem Grunde nicht weiter untersucht.

Darstellung der Homopolymeren

Es wurden jeweils 1 g Monomeres, 10 mg Initiator und 1 ml DMF in ein Bombenrohr gefüllt. Nach Einfrieren der Mischung mit flüssigem Stickstoff wurde das Bombenrohr evakuiert und mehrfach mit Reinstickstoff gespült. Das Gemisch wurde i.Vak. aufgetaut, entgast und, um alles Monomere in Lösung zu bringen, bei gleichzeitiger Kühlung des oberen Teiles des Bombenrohres, kurz im Wasserbad erwärmt. Sodann wurde wieder eingefroren und die gesamte Operation mehrmals wiederholt. Schließlich wurde das Bombenrohr unter Vak. abgeschmolzen und auf die in Tab. 7 angegebene Temperatur erhitzt.

Poly (10a), teilweise auch Poly (12) schieden sich aus ihren, nach kurzer Zeit hochviskos werdenden Lösungen ab. Die übrigen Homopolymeren ließen sich mit Äther fällen.

Für die Bestimmung der C, H, N-Elementaranalysen sowie der mittleren Molekulargewichte wurden die Polymeren aus DMF umgefällt und i.Vak. bei 80°C über P_2O_5 getrocknet. Das in DMF unlösliche Poly (10a) wurde mit DMF gewaschen und anschließend mit Äther im Soxhlet ausgekocht.

Weitere experimentelle Daten, Namen sowie Analysenwerte sind in Tab. 7 und 13 aufgeführt.

Darstellung der mit p-DVB vernetzten Polymeren

Die Darstellung der mit p-DVB vernetzten Polymeren erfolgte analog. Das als Vernetzer eingesetzte p-DVB (p-Divinylbenzol) wurde aus handelsüblichem DVB erhalten.[97] Reinheitsgrad: 80% (gaschromatographisch). Über Ansätze und Reaktionsbedingungen informiert Tab. 14.

Nach dem Öffnen der Bombenrohre wurde das Reaktionsprodukt mit

Tab. 13 Analysen der Homopolymeren

Nr.	Name	Formel		C	H	N
Poly (13)	Poly [1-(2-methoxycarbonyl-imidazol-1-yl)äthylen]	$(C_7H_8N_2O_2)_n$ $(152.2)_n$	Ber.	55,25	5,30	18,41
			Gef.	54,99	5,54	17,61
Poly (10a)	Poly [1-(4-methoxycarbonyl-imidazol-1-yl)äthylen]	$(C_7H_8N_2O_2)_n$ $(152,2)_n$	Ber.	55,25	5,30	18,41
			Gef.	54,78	5,37	17,83
Poly (11a)	Poly [1-(5-methoxycarbonyl-imidazol-1-yl)äthylen]	$(C_7H_8N_2O_2)_n$ $(152,2)_n$	Ber.	55,25	5,30	18,41
			Gef.	55,40	5,49	18,07
Poly (7a)	Poly [1-(4,5-dimethoxycarbonylimidazol-1-yl)äthylen]	$(C_9H_{10}N_2O_4)_n$ $(210,2)_n$	Ber.	51,42	4,80	13,33
			Gef.	51,85	4,86	13,44
Poly (4a)	Poly {1-[p-(4,5-dimethoxy-carbonylimidazol-2-yl) phenyl] äthylen}	$(C_{15}H_{14}N_2O_4)_n$ $(286,2)_n$	Ber.	62,93	4,93	9,79
			Gef.	63,28	5,18	9,41
Poly (4b)	Poly {1-[m-(4,5-dimethoxy-carbonylimidazol-2-yl) phenyl] äthylen}	$(C_{15}H_{14}N_2O_4)_n$ $(286,2)_n$	Ber.	62,93	4,93	9,79
			Gef.	62,72	5,04	9,74

Tab. 14 Polymerisationsansätze [a] und Analysen der mit DVB vernetzten Polymerisate

Monomeres	Ansatz		C	H	N
10a	2,89g (19mmol) 1b, 162 mg (1mmol) DVB[b], 30 mg AIBN, 5 ml DMF	Ber.	56,85	5,41	17,62
		Gef.	57,02	5,24	17,31
7a	3,99 g (19mmol) 1d, 162 mg (1mmol) DVB[b] 40 mg AIBN, 5 ml DMF	Ber.	52,72	4,89	12,91
		Gef.	53,73	5,09	11,96
4a	5,44 g (19mmol) 3a, 162 mg (1mmol) DVB[b] 54 mg AIBN, 6 ml DMF	Ber.	63,62	4,50	9,56
		Gef.	63,33	4,71	9,67

a) Polymerisationsdauer: 24 h, Temp. 75°C

b) Gehalt an p-DVB: 80 Gew.-% (gaschromatographisch)

Tab. 15 Elementaranalysen, Wassergehalt sowie Gehalt an Imidazolcarbonsäure-Gruppen der Harze

Harz		C	H	N	Gehalt an ImC-Gruppen in mmol/g Harz	Wassergehalt der luftgetrockneten Harze in Gew.-%
H-I	Ber.	54,07	4,54	19,32	Ber. 6,90	6,7
	Gef.	55,58	4,32	18,34	Gef. 6,82	
H-II	Ber.	47,83	3,48	14,82	Ber. 5,30	7,9
	Gef.	49,30	4,19	14,60	Gef. 5,24	
H-III	Ber.	61,30	4,00	10,57	Ber. 3,78	8,0
	Gef.	60,91	4,12	10,66	Gef. 3,63	

Tab. 16 Analysen der unvernetzten polymeren Imidazolcarbonsäuren

Nr.	Name	Formel		C	H	N
Poly (14)	Poly [1-(4-carboxy-imidazol-1-yl)äthylen]	$(C_6H_6N_2O_2)_n$ $(138.1)_n$	Ber.	52.17	4.38	20.28
			Gef.	51.11	4.01	19.88
Poly (15)	Poly [1-(4.5-dicarboxy-imidazol-1-yl)äthylen]	$(C_7H_6N_2O_4)_n$ $(182.1)_n$	Ber.	46.16	3.32	15.38
			Gef.	45.02	2.85	15.01
Poly (16)	Poly {1-[p-(4.5-dicarboxy-imidazol- -yl)phenyl] äthylen}	$(C_{13}H_{10}N_2O_4)_n$ $(258.2)_n$	Ber.	60.46	3.90	10.85
			Gef.	59.98	3.74	10.35

einem Spatel zerkleinert, 12 Stdn. bei Raumtemperatur in DMF gequollen und anschließend 24 Stdn. mit Methanol im Soxhlet ausgekocht. Nach dem Trocknen an der Luft wurde das Copolymere im Mörser zerkleinert und die Fraktion mit einer Korngröße 0.1 - 0.2 mm ausgesiebt. Für die Bestimmung der C, H, N-Elementaranalysen, die ebenfalls in Tab. 15 aufgeführt sind, wurde eine Probe bei 80°C über P_2O_5 i.Vak. getrocknet.

Verseifung der Homopolymeren

Ca. 500 mg des Homopolymeren wurden unter Rühren 12 Stdn. mit 50 ml 2M KOH auf 90 - 100°C erhitzt. Nach dem Verdünnen auf 200 ml wurde die Lösung durch Zugabe von HCl auf pH 1 - 2 gebracht, wobei die entsprechende polymere Imidazolcarbonsäure ausfiel. Nach 24 Stdn. wurde die überstehende Lösung abgesaugt, der voluminöse Niederschlag auf einer D 4 Fritte gesammelt, ausgiebig mit Wasser gewaschen und bei 80°C über P_2O_5 i.Vak. getrocknet. Die Analysenwerte sind in Tab. 16 wiedergegeben.

Darstellung der Harze I - III (Verseifung der mit p-DVB vernetzten Polymeren)

Ca. 2 g des mit p-DVB vernetzten Polymeren (Korngröße 0.1 - 0.2 mm) wurden unter Rühren 24 Stdn. mit 100 ml 2M KOH auf 90 - 100°C erhitzt. Danach wurden die Harzkörner kurz mit Wasser gewaschen, 12 Stdn. mit 6M HCl geschüttelt und erneut mit Wasser gewaschen, bis im Eluat keine Chloridionen mehr nachweisbar waren. Die an der Luft getrockneten Harzkörner wurden erneut gesiebt und anschließend bei 80°C über P_2O_5 i.Vak. getrocknet.

Die beschriebenen Polymeren nehmen beim Stehen an der Luft Feuchtigkeit auf.

8.3 Untersuchung der Säure-Base-Eigenschaften und des Quellverhaltens der Harze

8.31 Aufnahme der Titrationskurven (Abb. 4)

Die Titrationen wurden in einem thermostatisierbaren 15 ml Gefäß bei 25°C durchgeführt. Während der gesamten Messung, die mehrere Tage in Anspruch nahm, wurde durch die Titrationsapparatur ein schwacher, wasserdampfgesättigter N_2-Strom geleitet. Zunächst wurden die unter Abb. 4 angegebenen Mengen der trockenen Harze mit 10 ml 0.1 M HCl, die einen Zusatz von KCl (0.4 mol/l) enthielt, 48 Stdn. gerührt und anschließend mit 1M KOH titriert. Der sich in der äußeren Lösung nach einigen Stunden einstellende Gleichgewichts-pH-Wert wurde gemessen und als Funktion der zugegebenen Menge KOH graphisch dargestellt. Aufgrund der relativ hohen Einwaage konnte auf die Aufnahme einer Blindkurve verzichtet werden.

Die in Tab. 9 wiedergegebenen pK'-Werte wurden nach dem Prinzip der Halbneutralisation ($\alpha = 0.5$) ermittelt und direkt den Titrationskurven entnommen.

8.32 Bestimmung der Schüttvolumina

Die Schüttvolumina wurden im wesentlichen, wie von HELLER und MANECKE beschrieben,[38] bestimmt. Es wurden Quellungsröhrchen

mit 0.02 ml Einteilung und einem Durchmesser ⌀ = 5 mm verwendet.

a) Abhängigkeit der Schüttvolumina vom pH-Wert (Abb. 5)

Für die Untersuchung der pH-Abhängigkeit wurden folgende Puffer verwendet:

pH 2: HCl - KCl[98)]
pH 2 - 9: K_2HPO_4 - Citrat - KCl[99)]
pH 9 - 12: Glykokoll - KOH - KCl[98)]
pH 12: KOH - KCl

Die Menge des zugesetzten KCl wurde in allen Fällen so gewählt, daß die Ionenstärke μ der äußeren Lösung 0.5 betrug.

Die genau eingewogene Menge des trockenen Harzes (200 - 300 mg) wurde zusammen mit der betreffenden Pufferlösung in ein Quellungsröhrchen gefüllt und im Verlauf von 3 - 4 Stdn. mehrfach umgeschüttelt. Nachdem sich das Harz abgesetzt hatte, wurde die Pufferlösung ausgewechselt und, wie oben beschrieben, erneut mit dem Harz geschüttelt. Zum Schluß wurde das Quellungsröhrchen noch einige Minuten mit einem kleinen Holzstab abgeklopft, bis das Schüttvolumen einen konstanten Wert angenommen hatte. Der pH-Wert der überstehenden Lösung wurde elektrometrisch gemessen. Die Werte der Schüttvolumina wurden auf ein g trockenes Harz bezogen.

Harzproben, die zunächst 2 - 3 Wochen in der betreffenden Pufferlösung vorgequollen wurden, lieferten die gleichen Werte. In allen Fällen stellte sich das Quellungsgleichgewicht innerhalb weniger Stunden, bzw. Minuten ein.

b) Abhängigkeit der Schüttvolumina von der Ionenstärke (Abb. 6)

Für die Untersuchung des Einflusses der Ionenstärke auf die Quellung (Abb. 6) wurden 0.1 M KOH-Lösungen unterschiedlichen KCl-Gehaltes verwendet. Die Bestimmung der Schüttvolumina erfolgte, wie unter a) beschrieben.

c) Abhängigkeit der Schüttvolumina vom pH-Wert (nach Vorquellung in KOH, Abb. 7)

Die genau eingewogene Menge trockenen Harzes (200 - 300 mg) wurde in einem Becherglas zunächst 12 Stdn. in 0.1 M KOH vorgequollen. Nach dem Absaugen der KOH mit Hilfe eines, mit einer D 2 Fritte verschlossenen Glasrohres, wurde das Harz kurz mit Wasser gewaschen, sodann mit 6M HCl versetzt und unter glegentlichem Schütteln ca. 12 Stdn. stehen gelassen. Schließlich wurde ausgiebig mit Wasser gewaschen.

Das so vorbehandelte Harz wurde mit der betreffenden Pufferlösung versetzt und, wie unter a) beschrieben, vermessen.

8.4 Untersuchung der Metallionenaufnahme

8.41 Zeitabhängigkeit der Cu^{2+}-Aufnahme (Abb. 8, 9 und 10)

a) Allgemeines

Die Zeitabhängigkeit der Metallionenaufnahme wurde exemplarisch für Cu^{2+} untersucht. Die Bestimmung der Cu^{2+}-Aufnahme erfolgte, wie von GROHMANN beschrieben,[42] im Batch-Verfahren unter Verwendung gepufferter 0.01 M $CuSO_4$-Lösungen bei Raumtemperatur.

Als Puffer dienten:

pH 2: KCl (0.05 M) - HCl[98)]
pH 2 - 9: Kaliumhydrogenphthalat (0.05 M) - HCl,
bzw.
Kaliumhydrogenphthalat (0.05 M) - KOH.[98)]

b) Durchführung der Messung (ohne Vorquellung der Harze)

Genau abgewogene Mengen (100 - 120 mg) der trockenen Harze wurden in gut verschließbaren 250 ml Polyäthylenflaschen mit jeweils 100 ml 0.01 M $CuSO_4$-Lösung geschüttelt. In Zeitabständen wurden jeweils 10 ml der Lösung entnommen und der Cu^{2+}-Gehalt komplexometrisch mit 0.01 M EDTA bestimmt. Nach Erreichen des Gleichgewichtes wurde der pH-Wert der überstehenden Lösung gemessen.
Die von den Harzen aufgenommenen Cu^{2+}-Mengen wurden nach der von GROHMANN angegebenen Formel[42)] berechnet.

$$M = A - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i + (11 - n)\, x_n \right) \quad \text{(mmol)}$$

M (mmol): vom Harz aufgenommene Cu^{2+}-Menge
A (mmol): Anfangsgehalt der Lösung
x_i : Ergebnisse der ersten bis n-ten Titration in mmol bezogen auf 10 ml Lösung

Die Ergebnisse wurden auf 1 g trockenes Harz bezogen und graphisch ausgewertet.

c) Durchführung der Messung (nach Vorquellung der Harze in KOH)

Genau abgewogene Mengen (100 - 120 mg) der trockenen Harze wurden zunächst in gut verschließbaren Polyäthylenflaschen 12 Stdn. in 0.1 M KOH vorgequollen, kurz mit Wasser gewaschen,

sodann 12 Stdn. mit 6 M HCl geschüttelt und schließlich ausgiebig mit Wasser gewaschen. Das Auswechseln der betreffenden Lösungen erfolgte mit Hilfe eines, mit einer D 2 Fritte versehenen Glasrohres.
An der Innenwand der betreffenden Polyäthylenflasche haftende Wassertropfen wurden mit Filterpapier entfernt.

Nach Zugabe von 100 ml gepufferter 0.01 M $CuSO_4$-Lösung wurde, wie unter b) beschrieben, verfahren.

8.42 pH-Abhängigkeit der Metallionenaufnahme (Abb. 11 u. 12)

Die pH-Abhängigkeit der Metallionenaufnahme wurde für Cu^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} und mg^{2+} im Batch-Verfahren untersucht. Es wurden gepufferte Metallsalzlösungen eingesetzt, die 0.01 mol/l $MeSO_4$ sowie die unter 8.41a) beschriebenen Puffersysteme enthielten.
Die Metallionenaufnahme wurde, wie unter 8.41c) beschrieben, nach Vorquellung der Harze in KOH bestimmt. Die Probenentnahme erfolgte nach 12 stdg. Schütteln. Die auf 1 g trockenes Harz bezogenen Meßwerte wurden in Abhängigkeit vom pH-Wert graphisch dargestellt.

8.43 Metallionenaufnahme aus acetatgepufferter Lösung (Tab. 10 und 11)

Für Hg^{2+}, Pb^{2+} und Cu^{2+} wurde die Aufnahme aus acetatgepufferter Lösung untersucht. Es wurden durch Zusatz von $HClO_4$ auf pH 5.0

eingestellte 0.01 M Metallsalzlösungen, die 0.06 mol/l Natriumacetat enthielten, verwendet. Die Durchführung der Messung erfolgte im wesentlichen, wie unter 8.41c) beschrieben. Die Harze wurden zunächst in KOH vorgequollen und durch Behandeln mit HCl und Wasser in die Neutralform überführt. Um zu erreichen, daß der pH-Wert der Pufferlösung nach erfolgter Metallionenaufnahme konstant blieb, wurden die Harze noch mehrere Stunden in einer durch Zusatz von $HClO_4$ auf pH 5.0 eingestellten Natriumacetatlösung gequollen und anschließend mit 100 ml acetatgepufferter Metallsalzlösung 12 Stdn. geschüttelt.
Im Falle von H-II konnte auf eine Vorquellung in KOH verzichtet werden.

8.44 Bestimmung des chelatartig gebundenen Cu^{2+} (Tab. 11)

Das mit Cu^{2+}-Ionen beladene Harz II wurde auf einer Glasfritte im Verlauf von 12 Stdn. mit insgesamt 500 ml 5M NaOAc-Lösung gewaschen. Anschließend wurde der Cu^{2+}-Harzkomplex durch Auftropfen von 50 ml 0.02M EDTA-Lösung, die einen Zusatz von KOH (1 mol/l) enthielt, zersetzt und das Eluat in einem Meßkolben aufgefangen. Es wurde bis zum Erreichen der 100 ml Meßmarke mit Wasser gewaschen und das überschüssige EDTA mit eingestellter $CuSO_4$-Lösung zurücktitriert.

8.45 Metallionenaufnahme in Gegenwart von überschüssigem EDTA

a) pH-Abhängigkeit (Abb. 12)

Die pH-Abhängigkeit der Metallionenaufnahme von H-II aus EDTA haltigen Lösungen wurde für Hg^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+} und

Zn^{2+} untersucht. Es wurden durch Zusatz von $HClO_4$ auf pH 4 - 12 eingestellte 0.01 M Metallsalzlösungen, die 0.015 mol/l EDTA enthielten, verwendet.
Das Harz wurde zunächst kurz in Wasser vorgequollen. Durch Zugabe von KOH wurde in der überstehenden Lösung ein pH-Wert eingestellt, der ungefähr dem der betreffenden EDTA haltigen Metallsalzlösung entsprach. Sodann wurde das Harz mit 100 ml der genannten Metallslazlösung geschüttelt. Die Probenentnahme erfolgte nach 12 Stdn. Der Gehalt an freien EDTA wurde komplexometrisch mit 0.01 M $ZuSO_4$ bestimmt. Der sich nach Erreichen des Austauschgleichgewichtes in der Lösung einstellende pH-Wert wurde elektrometrisch gemessen.
Die vom Harz aufgenommene Me^{2+}-Menge (M) errechnete sich wie folgt:

$$M = E - A \quad \text{mmol}$$

M mmol : vom Harz aufgenommene Me^{2+}-Menge
E mmol : Gehalt der Lösung an freiem EDTA nach Einstellung des Austauschgleichgewichtes
A mmol : Gehalt der Ausgangslösung an freiem EDTA

8.46 Hg^{2+}-Aufnahme in Gegenwart von Alkalichlorid

a) Durchführung der Messung im Batch-Verfahren (Abb. 14 u. 15)

Die Durchführung der Messung erfolgte nach Vorquellung in KOH, wie unter 8.41 c beschrieben.
Für die Untersuchung des Einflusses der KCl- bzw. KNO_3-Konzentration auf die Hg^{2+}-Aufnahme (Abb. 14) wurden auf pH 5.0 ein-

gestellte, 0.06 mol/l Natriumacetat sowie unterschiedliche Mengen KCl bzw. KNO_3 enthaltende 0.01M $HgCl_2$-Lösungen verwendet. Die Bestimmung der vom Harz sorbierten Hg^{2+}-Menge erfolgte, wie unter 8.44 beschrieben, wobei für die Rücktitration des überschüssigen EDTA's 0.01M $ZnSO_4$-Lösung verwendet wurde.

Die Untersuchung der pH-Abhängigkeit der Hg^{2+}-Aufnahme in Gegenwart von Alkalichlorid erfolgte analog. Es wurden 3M KCl/ 0.01M $HgCl_2$-Lösungen verwendet. Der pH-Wert der überstehenden Lösung wurde durch Zugabe von KOH eingestellt und nach mehrstündigem Schütteln erneut elektrometrisch gemessen. Die erhaltenen Werte wurden auf lg trockenes Harz bezogen.

b) Durchführung der Messung im Säulenverfahren

Ca. 300mg des trockenen Harzes wurden zunächst bei pH 10 in einer boratgepufferten 20%igen NaCl-Lösung vorgequollen und anschließend in ein dünnes Glasrohr gefüllt, so daß die Füllhöhe 10cm betrug. Anschließend wurde eine 20%ige, schwach gepufferte NaCl-Lösung (Borat-Konz.: 0.01M), die 10^{-4} mol/l (32ppm) $HgCl_2$ enthielt, durch die Säule geschickt. Die Durchlaufgeschwindigkeit betrug 50ml/Stde. Es wurden mehrere 50ml Fraktionen aufgefangen und in ihnen der Hg-Gehalt nach der Dithizon-Methode[100] bestimmt. Die Messung ergab, daß mehr als 90% des in der Ausgangslösung enthaltenden Quecksilbers durch das Harz abgeschieden wurden.

Untersuchung der katalytischen Aktivität

In orientierenden Versuchen wurde die esterolytische Aktivität von Poly(14) und Poly(15) geprüft. Die Messungen wurden UV-spektroskopisch, wie von OVERBERGER beschrieben [69] im pH-Bereich 7 - 9.5 unter Verwendung von Tris-Puffern und p-Nitrophenylacetat als Substrat durchgeführt.

Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von Imidazolcarbonsäure-Gruppen enthaltenden, chelatbildenden Ionenaustauscherharzen.
Um zu derartigen Polymeren zu gelangen, wurden zunächst einige vinylsubstituierte Imidazolcarbonsäureester dargestellt und auf ihre Polymerisationsfähigkeit untersucht.
In Analogie zu der in der Diplomarbeit beschriebenen Darstellung der 2-(p-Vinylphenyl)imidazol-4.5-dicarbonsäure (3a) wurde durch Kondensation von Weinsäure-dinitrat (1) mit Ammoniak und m-Formylstyrol die 2-(m-Vinylphenyl)imidazol-4.5-dicarbonsäure erhalten. Da die beiden Säuren in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nicht oder nur wenig löslich waren, wurden sie in die leicht löslichen, für die Durchführung von Polymerisationsversuchen besser geeigneten Dimethylester 4a und 4b überführt:

2-(p-Vinylphenyl)imidazol-4.5-dicarbonsäure-dimethylester (4a)

2-(m-Vinylphenyl)imidazol-4.5-dicarbonsäure-dimethylester (4b)

Ferner wurden durch quecksilberacetatkatalysierte N-Vinylierung von Imidazolcarbonsäureestern mit Vinylacetat erstmals N-Vinylimidazolcarbonsäureester dargestellt:

1-Vinylimidazol-2-carbonsäure-methylester (13)
1-Vinylimidazol-4-carbonsäure-methylester (10a)
1-Vinylimidazol-5-carbonsäure-methylester (11a)
1-Vinylimidazol-4.5-dicarbonsäure-dimethylester (7a)
2-Äthyl-1-vinylimidazol-4-carbonsäure-methylester (11b)
2-Methyl-1-vinylimidazol-4.5-dicarbonsäure-dimethylester (7b)

Die N-Vinylierung des Imidazol-4-carbonsäureesters führte zu einem Isomerengemisch von 10a und 11a, das sich säulenchromatographisch an Kieselgel auftrennen ließ. Bei der N-Vinylierung des 2-Äthylimidazol-4-carbonsäure-methylesters wurde da-

gegen nur ein Isomeres, der 2-Äthyl-1-vinylimidazol-4-carbonsäure-methylester (11b), erhalten.
Die Struktursicherung der neu dargestellten Vinylverbindungen erfolgte mit Hilfe von NMR-Spektren, die das charakteristische ABX-System der Vinylprotonen enthielten.
Neben den genannten Vinylverbindungen wurden noch Imidazolcarbonsäure-Gruppen tragende Phenolderivate dargestellt, die für die Synthese von Kondensationsharzen geeignet schienen:

2-(p-Hydroxyphenyl)imidazol-4.5-dicarbonsäure (5a)
2-(m-Hydroxyphenyl)imidazol-4.5-dicarbonsäure (5b)

Diese Phenolderivate waren durch Kondensation von Weinsäuredinitrat mit Ammoniak und p- bzw. m-Hydroxybenzaldehyd leicht zugänglich. Versuche, durch Kondensation der 2-(p-Hydroxyphenyl) imidazol-4.5-dicarbonsäure mit Resorcin und Formaldehyd Chelatharze darzustellen, verliefen jedoch unbefriedigend.
Bessere Ergebnisse wurden bei der Untersuchung der Homopolymerisationsfähigkeit der Vinylverbindungen erhalten. Diese ließen sich mit Ausnahme des 2-Methyl-1-vinylimidazol-4.5-dicarbonsäureesters 7b in DMF mit AIBN als Initiator radikalisch polymerisieren. Die Homopolymeren wurden durch ihre IR-Spektren, die weitgehend denen der Monomeren glichen, und ihre Elementaranalysen charakterisiert.
Für die Darstellung von Polymerisationsharzen wurden der 2-(p-Vinylphenyl)imidazol-4.5-dicarbonsäureester 3a, der 1-Vinylimidazol-4-carbonsäureester 10a und der 1-Vinylimidazol-4.5-dicarbonsäureester 7a ausgewählt. Durch Copolymerisation mit 5 Mol% p-DVB wurden vernetzte, auch in DMF nur noch begrenzt quellbare Produkte erhalten. Diese wurden zur Verseifung der Estergruppen 24 Stdn. mit 2M KOH erhitzt, anschließend mit 6M HCl behandelt und ausgiebig mit Wasser gewaschen. Auf diese Weise wurden die Chelatharte H-I, H-II und H-III in der Polybetain-Form erhalten (S. 32).

Ausgangsmonomere	Harze
10a , p-DVB	H-I
7a , p-DVB	H-II
3a , p-DVB	H-III

Die Harze wurden durch ihre IR-Spektren, die weitgehend denen niedermolekularer Vergleichssubstanzen glichen (Abb. 1-3), und ihre Elementaranalysen charakterisiert. Ferner wurden die Titrationskurven aufgenommen (Abb. 4). Diese zeigten die Vollständigkeit der Verseifung an. Aus den Titrationskurven wurden die scheinbaren Dissoziationskonstanten ermittelt und den einzelnen funktionellen Gruppen zugeordnet (Tab. 9). Aufgrund des großen Unterschiedes der pK_1' und pK_2'-Werte kann davon ausgegangen werden, daß am isoelektrischen Punkt die Mehrzahl der Imidazolcarbonsäure-Gruppen in der zwitterionischen Form vorliegt.

Da die Geschwindigkeit der Metallionenaufnahme eines Ionenaustauscherharzes in starkem Maße von seinem Quellungsgrad abhängt, wurden zur weiteren Charakterisierung der Harze ihr Quellvermögen in Wasser bestimmt. Der Einfluß des pH-Wertes sowie der Ionenstärke der äußeren Lösung wurden detaillierter untersucht (Abb. 5 und 6). Die Harze quellen im Alkalischen, bedingt durch den polyanionischen Charakter der Matrix, sehr stark, etwa auf das 5 bis 10fache ihres Trockenvolumens. Bei niedrigen pH-Werten hängt die Quellung u.a. von der Vorbehandlung der Harze ab. Werden diese zunächst in Alkalilauge vorgequollen und anschließend durch Behandeln mit 6M HCl und Waschen mit Wasser in die Polybetain-Formen überführt, so ist die Quellung auch unterhalb pH 4 noch relativ stark und beträgt z.B. im Falle von H-II 6 ml/g, das entspricht dem 4fachen des Trockenvolumens (Abb. 7).

Die Zeitabhängigkeit der Cu^{2+}-Aufnahme aus biphthalatgepufferter Lösung wurde im Batch-Verfahren untersucht. Die Sorptionsgeschwindigkeiten zeigten eine starke Abhängigkeit vom Quellungsgrad. Wurden in Alkalilauge nicht vorgequollene Harze eingesetzt, so erfolgte die Cu^{2+}-Aufnahme bei niedrigen pH-Werten

aufgrund der geringen Quellung äußerst langsam (Abb. 8 - 10) und war selbst nach mehreren Wochen noch nicht abgeschlossen. Wurden die Harze dagegen zunächst in Alkalilauge vorgequollen, so stellten sich die Austauschgleichgewichte auch bei niedrigen pH-Werten innerhalb weniger Stunden ein (Abb. 9 und 10).

Zur weiteren Charakterisierung wurde die Metallionenaufnahme der beiden Dicarbonsäure-Harze II und III in Abhängigkeit vom pH-Wert untersucht. Die Bestimmung erfolgte im Batch-Verfahren unter Verwendung biphthalat- bzw. chloridgepufferter Lösungen. Im Falle von H-II wurden die untersuchten Schwermetallionen bereits im stark Sauren komplexiert (Abb. 11), während die Aufnahme von Mg^{2+} erst oberhalb pH 3 begann. Aus diesem Grunde lassen sich Schwermetallionen mit Hilfe des genannten Harzes leicht von Mg^{2+} oder Alkaliionen abtrennen. Das Metallionenbindungsvermögen ist in der Reihenfolge

$$Cu^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{2+}$$

deutlich abgestuft. Die Kapazitäts- und Stabilitätsreihe von H-II entspricht damit der anderer Chelatharze vom a-Aminocarbonsäure-Typ. Das starke Komplexierungsvermögen des Harzes bei niedrigen pH-Werten weist auf eine außerordentlich hohe effektive Stabilität der betreffenden Metallkomplexe hin, die die von IDE- oder Glycin-Gruppen enthaltenden Polymeren deutlich übersteigt.

Auch das Polystyrolharz III zeigt eine charakteristische Schwermetallionenselektivität. Im Gegensatz zu H-II werden Ni^{2+}, Zn^{2+} und Cd^{2+}-Ionen jedoch erst oberhalb pH 1 aufgenommen (Abb. 12). Das Komplexierungsvermögen dieses Harzes ist also deutlich schwächer als das von H-II. Der Grund hierfür dürfte in der unterschiedlichen Anordnung der chelatbildenden Gruppen an der Matrix und in der Verschiedenartigkeit des Harzgerüstes zu suchen sein. Die Kapazitäts- und Stabilitätsreihe entspricht im übrigen der von H-II.

Aufgrund seiner hohen Schwermetallionenselektivität ist das Harz II in der Lage, Schwermetallionen auch dann aufzunehmen,

wenn die Lösung starke Komplexbildner wie EDTA im Überschuß enthält. Die in Gegenwart von EDTA erfolgende Metallionenaufnahme von H-II ist stark pH-abhängig, wobei mit sinkendem pH-Wert die vom Harz sorbierte Metallionenmenge zunimmt (Abb. 13). Dieses Verhalten wird darauf zurückgeführt, daß die effektive Stabilität der EDTA-Komplexe mit sinkendem pH-Wert stärker abnimmt als die effektive Stabilität der Metallkomplexe in der Harzphase. Da sich die Verteilungskoeffizienten der einzelnen Metallionen z.T. stark unterscheiden, ergeben sich für die untersuchten Schwermetallionen eine Reihe interessanter Trennmöglichkeiten. So kann z.B. bei pH 5-6 Hg^{2+} von Pb^{2+}, bei pH 7-8 Hg^{2+} von Cd^{2+} oder Zn^{2+} bereits durch Filtration getrennt werden. Im Alkalischen ist das Harz mit EDTA regenerierbar.

In weiteren Untersuchungen wurde geprüft, inwieweit sich das durch eine Reihe interessanter Eigenschaften (hohe chemische Stabilität, leichte Darstellbarkeit, hohe Schwermetallionenaffinität, starkes Quellvermögen und Regenerierbarkeit) auszeichnende Harz II dazu geeignet ist, Hg^{2+} aus Alkalichloridlösungen abzuscheiden, in denen der sehr stabile Quecksilberchlorokomplex vorliegt (Abb. 14 und 15).

Diese Problemstellung beansprucht z.B. im Zusammenhang mit der Reinigung von Abwässern, die bei der großtechnischen Alkalichloridelektrolyse anfallen, Interesse. Es wurde die Hg^{2+}-Aufnahme aus einer 3M KCl-Lösung untersucht. Die vom Harz sorbierte Hg^{2+}-Menge ist stark pH-abhängig, und nimmt mit steigendem pH-Wert zu, während im stark Sauren keine Aufnahme erfolgt. Dadurch ist es möglich, das Harz mit 6M HCl zu regenerieren.

Aus einer 20%igen NaCl-Lösung, die 10^{-4} mol/l (32ppm) Hg^{2+} enthielt, konnten im Säulenverfahren noch mehr als 90% des gelösten Quecksilbers entfernt werden.

Literaturverzeichnis

1) R. Hering
"Chelatbildende Ionenaustauscher", Akademie Verlag Berlin 1967

2) E. Blasius und B. Brozio
Chelating Ion-Exchange Resins in "Chelates in Analytical Chemistry, Vol. 1" (edited by H.A. Flaschka und A.J. Barnard jr.), Marcel Dekker New York 1967, S. 49

3) E. Blasius und K.P. Janzen
Chem. Ing. Techn. 47, 594 (1975)

4) L.R. Morris
J. Amer. Chem. Soc. 81, 377 (1959)

5) U.S.P. 2 888 441 (1959), U.S.P. 2 875 162 (1959), Dow Chemical Co., Erf.: L.R. Morris; C.A. 53 (1959) 17 571i, 54 (1960) 2820b

6) E. Blasius und B. Brozio
Z. Anal. Chem. 192, 366 (1965)

7) E. Blasius und B. Brozio
J. Chromatog. 18, 572 (1965)

8) H.U. Schenck und G. Manecke
Makromol. Chem. 150, 25 (1971)

9) F. Schneider und W. Schaeg
Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem. 327, 74 (1962)

10) L.A. Mounter, C.S. Floyd und A. Chanutin
J. Biol. Chem. 204, 221 (1953)

11) G. Weitzel, W. Schaeg und F. Schneider
Liebigs Ann. Chem. 632, 124 (1960)

12) P. Brooks und N. Davidson
J. Amer. Chem. Soc. 82, 2118 (1960)

13) D.W. Gruenwedel
Inorg. Chem. 7, 495-501 (1968)

14) C. Tanford
J. Amer. Chem. Soc. 74, 211 (1952)

15) J.T. Edsall, G. Felsenfeld, D.S. Goodman und F.R.N. Gurd
J. Amer. Chem. Soc. 76, 3054 (1954)

16) R. Schlegel
Diplomarbeit, Freie Universität Berlin 1968

17) R.G. Fargher und F.L. Pyman
J. Chem. Soc. 115, 217 (1919)

18) D.R.P. 708 262 (1941), I.G. Farbenindustrie A.G.,
Erf.: N. Reppe, A. Hrubesch und O. Schlichting;
C.A. 37 (1943), 2748^3

19) D.B.P. 1 179 210 (1964), Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.G.
Erf.: F. Reicheneder und H. Grassner; C.A. 62 (1965), 565g

20) H. Hopff, W. Wyss und H. Lüssi
Helv. Chim. Acta 43, 135 (1960)

21) G. Manecke und G. Ramlow
Chem. Ber. 101, 1987 (1968)

22) G. Manecke und E. Graudenz
Chem. Ber. 105, 1785 (1972)

23) H.R. Matthews und H. Rapoport
J. Amer. Chem. Soc. 95, 2297 (1973)

24) A. Katchalsky, N. Shavit und H. Eisenberg
J. Polym. Sci. 13, 69 (1954)

25) I. Michaeli und A. Katchalsky
J. Polym. Sci. 23, 683 (1957)

26) A. Chatterjee und J.A. Marinsky
J. Phys. Chem. 67, 41 (1963)

27) A.R. Mathieson und R.T. Shet
J. Polym. Sci. A-1, 4, 2945 (1966)

28) F. Schneider
Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem. 334, 26 (1963)

29) B. Vollmert
"Grundriß der Makromolekularen Chemie",
Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1962, S. 393

30) W. Kuhn
Makromol. Chem. 35, 200 (1960)

31) V. Enkelmann und G. Wegner
Makromol. Chem. 177, 3177 (1976)

32) A. Katchalsky
Polym. Sci. 12, 159 (1954)

33) F. Helfferich
"Ionenaustauscher, Bd. 1", Verlag Chemie Weinheim 1959, S. 92

34) Y. Marcus und A.S. Kertes
"Ion Exchange and Solvent Extration of Metal Complexes",
Wiley New York 1969, S. 241

35) Vgl. Zitat 34), S. 263

36) R. Brdicka
"Grundlagen der Physikalischen Chemie", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1963, S. 817

37) W. Kuhn, A. Ramel und D.H. Walters
Fortschr. Hochpolym. Forsch. 1, 540 (1960)

38) G. Manecke und H. Heller
Makromol. Chem. 55, 51 (1962)

39) G. Manecke und A. Grohmann
Makromol. Chem. 82, 146 (1965)

40) W. Storck und G. Manecke
Makromol. Chem. 121, 129 (1969)

41) G. Manecke und E. Graudenz
Makromol. Chem. 170, 51 (1973)

42) A. Grohmann
Diplomarbeit, Freie Universität Berlin 1963

43) J. Bjerrum, G. Schwarzenbach und L. Sillen
"Stability Constants, Part 1", The Chemical Society London 1957, S. 59

44) vgl. Zitat 1), S. 74

45) vgl. Zitat 1), S. 170

46) R. Hering
Z. Chem. 3, 108 (1963)

47) R. Hering
Z. Chem. 3, 233 (1963)

48) H. Friedman und G. Schmuckler
Israel J. Chem. 1, 318 (1963)

49) G. Schmuckler
Talanta 10, 745 (1963)

50) H. Loewenschuss und G. Schmuckler
Talanta 11, 1399 (1964)

51) F. Umland
"Theorie und praktische Anwendung von Komplexbildnern",
Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt/Main 1971, S. 45

52) S. Forberg und S. Lungren
Anal. Chem. 32, 1202 (1960)

53) K. Idel, D. Freitag und H. Vernaleken
Makromol. Chem. 177, 2927 (1976)

54) K.H. Rühl
Dissertation, Freie Universität Berlin 1977

55) R.A. Wallace, W. Fulkerson, W.P. Shults, W.S. Lyon
Oak Ridge National Laboratory Rep. ORNL-NSF-EP-1, 1971

56) J.E. Davies und D.A. Lang
J. Chem. Soc. A 1968, 2564

57) Y. Nakamura
J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 58, 269 (1955)

58) D. Braun
Chimia 14, 24 (1960)

59) W. Szczepaniak
Chem. Anal. (Warszawa) 10, 1199 (1965)

60) Holländ. P. 6 400 103 (1964), Farbenfabriken Bayer A.G., C.A. 62 (1965), 1809c

61) Deutsche Offenlegungsschrift 2 325 647 (1973), Kyowa Fermentation Industrie Co., Erf.: Y. Fujimoto, I. Masamura, Y. Hashimoto; C.A. 80 (1974), 96 968x

62) U.S.P. 3 790 535 (1974), Tokuyamo Soda Co., Erf.: K. Motani, T. Kiyotoshi und A. Nakahara; C.A. 80 (1974), 136 131c

63) W.N. Marchant
Environm. Sci. Technol. 8, 993 (1974)

64) U.S.P. 3 725 261 (1973), United States Dept. of Agriculture, Erf.: M. Friedman; C.A. 79 (1973), 163 771b

65) H. Egawa, T. Nonaka, T. Shuto
Asahi Garasu Kogyo Gigutsu Shoreikat Kenkyn Hokoku 16, 71 (1970); C.A. 75 (1971), 9697p

66) A.S. Lindsey
J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. 3, 1, und zwar 12 (1969)

67) C.G. Overberger und J.C. Salamone
Accounts Chem. Res. 2, 217 (1969)

68) T. Kunitake und Y. Okahata
Adv. Polym. Sci. 20, 160 (1976)

69) C.G. Overberger, T. St. Pierre, N. Vorchheimer, J. Lee und Y. Yaroslavsky
J. Amer. Chem. Soc. 87, 296 (1965)

70) T. Kunitake, F. Shimada und C. Aso
J. Amer. Chem. Soc. 91, 2716 (1969)

71) C.G. Overberger und H. Maki
Macromolecules 3, 214 (1970)

72) T. Kunitake und S. Shinkai
Makromol. Chem. 151, 127 (1972)

73) S. Shinkai und T. Kunitake
Polymer J. (Tokyo) 4, 253 (1973)

74) T. Kunitake und Y. Okahata
Bioorg. Chem. 4, 136 (1975)

75) T. Kunitake, Y. Okahata und T. Sakamoto
Chemistry Lett. (Tokyo) 1975, 459

76) I. Pecht, A. Levitzki und M. Anbor
J. Amer. Chem. Soc. 89, 1587 (1967)

77) H. Sigel und D.B. Mc Cormick
J. Amer. Chem. Soc. 93, 2041 (1971)

78) V.S. Sharma und J. Schubert
J. Amer. Chem. Soc. 91, 6291 (1969)

79) A. Dobry-Duclaux und P. Perichon
J. Chim. Phys. Physicochim. Biol. 68, 1747 (1971)

80) L.G. Donaruma
Progr. Polym. Sci. 4, 1 (1974)

81) K.P. Khomyakov, A.D. Virnik und Z.A. Rogovin
Russ. Chem. Rev. 33, 462 (1964)

82) D.S. Breslow
Plenary lecture, International Symposium on Macromolecules (IUPAC), Jerusalem 1975

83) R.S. Ramirez und J.D. Andrade
J. Macromol. Sci-Chem. A 10, 309 (1976)

84) H. Ringsdorf
J. Polym. Sci., Polym. Symp. 51, 135 (1975)

85) Deutsche Offenlegungsschrift 2 322 561 (1973),
Merck und Co., Erf. J. John und F.C. Novello,
C.A. 80 (1974), 27253y

86) B. Krieg, R. Schlegel und G. Manecke
Chem. Ber. 107, 168 (1974)

87) B. Bak
Liebigs Ann. Chem. 537, 287 (1939)

88) W.J. Dale, L. Starr und C.W. Strobel
J. Org. Chem. 26, 2225 (1961)

89) G. Manecke und R. Schlegel
Chem. Ber. 107, 892 (1974)

90) H.R. Snyder, R.G. Haudrick und L.A. Brooks
Org. Syn. 22, 65

91) R.A. Baxter und F.S. Spring
J. Chem. Soc. 1945, 232

92) R.G. Jones
J. Amer. Chem. Soc. 71, 383 (1949)

93) R.G. Jones
J. Amer. Chem. Soc. 71, 644 (1949)

94) R.G. Fargher und F.L. Pyman
J. Chem. Soc. 115, 1015 (1919)

95) S. Kasina und J. Nematollahi
Synthesis 1975, 162

96) G. Manecke und R. Schlegel
Makromol. Chem. 177, 3191 (1976)

97) R.H. Wiley
J. Polym. Sci., A-1, 6 , 1065 (1968)

98) "Puffersubstanzen, Pufferlösungen, Puffer-Titrisole",
Fa. Merck, Darmstadt

99) P.J. Elving, J.M. Markowitz, I. Rosenthal
Anal. Chem. 28, 1179 (1956)

100) G. Iwantscheff
"Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und
Spurenanalyse", Verlag Chemie Weinheim 1958, S. 105

Lebenslauf

Am 18.1.1940 wurde ich, Rainer Schlegel, als Sohn des kaufm. Angestellten Hans Schlegel und seiner Ehefrau Anneliese, geb. Pflugradt, in Berlin geboren.

Ich besuchte von 1947 - 1953 die 29. Volksschule in Berlin-Prenzlauer Berg, von 1953 - 1954, nach der Übersiedlung in den westlichen Teil der Stadt, die 4. Oberschule Praktischen Zweiges und von 1954 - 1960 die Ernst-Abbe-Schule in Berlin-Neukölln, wo ich im Frühjahr 1960 die Reifeprüfung ablegte.

Im Sommersemester 1960 wurde ich an der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Freien Universität Berlin im Fach Chemie immatrikuliert und legte dort am 16.7.1964 die Diplomvorprüfung ab. Nach der im Sommersemester 1967 bestandenen mündlichen Diplomhauptprüfung begann ich unter der Leitung von Prof. Dr. G. Manecke im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin meine Diplomarbeit über "Versuche zur Darstellung imidazolylsubstituierter Styrole", die ich im Juli 1968 beendete. Während der folgenden Jahre fertigte ich neben meiner Tätigkeit als Assistent im obengenannten Institut die vorliegende Dissertation an.

Druck: W. Hilke KG, Motzstraße 64, 1000 Berlin 30